МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Под общей редакцией

А. Н. НЕСМЕЯНОВА и К. А. КОЧЕШКОВА

МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1983

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, М. Д. РЕШЕТОВА, К. И. ГРАНДБЕРГ

МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ФЕРРОЦЕН



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1983

УДК 547.1'13

Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И. **Железоорганические соединения. Ферроцен.** — М.: Наука, 1983. — 544 с. (Серия «Методы элементоорганической химии»).

Монография представляет собой фундаментальный обзор по химии ферроцена (дициклопентадиенилжелеза) — небензоидной ароматической системы. Рассмотрены методы синтеза, структура, физические свойства, реакционная способность ферроцена и его многочисленных производных. Исчерпывающе описаны разнообразные области применения ферроцена и его производных с привлечением большого количества патентной литературы.

Книга рассчитана на научных работников — исследователей в области металлоорганических соединений, специалистов, занимающихся аналитической химией и химией комплексных соединений, а также аспирантов и студентов старших курсов.

Табл. 42. Ил. 3. Библиогр. 4505 назв.

Ответственный редактор

академик *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*

Эмилия Георгиевна Перевалова,
Марина Дмитриевна Решетова, Кира Ивановна Грандберг

Серия: «Методы элементоорганической химии»
Железоорганические соединения. Ферроцен

Утверждено к печати
Ордена Ленина Институтом элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Редактор издательства *Т. Н. Теплова*
Художник *Л. И. Ламм.* Художественный редактор *С. А. Литвак*
Технический редактор *Л. Н. Золотухина.* Корректоры *Н. Б. Габасова, Р. З. Землянская*

ИБ № 21155

Сдано в набор 17.12.82. Подписано к печати 11.10.83. Т-15159. Формат $70 \times 108^1/_{16}$. Бумага типографская № 2. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ. л. 47,6. Усл. кр. отт. 48,16. Уч.-изд. л. 54,4. Тираж 1100 экз. Тип. зак. 2079. Цена 8 р. 60 к.

Издательство «Наука». 117864, ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград В-34, 9 линия, 12

П $\frac{1803000000\text{-}543}{042\,(02)\text{-}83}$ 165-83-III

© Издательство «Наука», 1983 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Описание металлоорганических соединений железа завершает в серии монографий «Методы элементоорганической химии» часть, посвященную переходным элементам. Объем литературы по железоорганическим комплексам значительно больше, чем по металлоорганическим производным любого другого переходного металла. Особое место в ряду железоорганических соединений занимает дициклопентадиенилжелезо, для которого общепринято название «*ферроцен*». Количество работ по исследованию ферроцена очень велико и, пожалуй, сравнимо с количеством работ по всем *другим* железоорганическим соединениям. Поэтому естественным было разделение материала на две книги. Одна из них полностью посвящена ферроцену. В другой книге описаны все остальные типы металлоорганических комплексов железа.

Данная книга посвящена химии ферроцена. Литература подобрана до 1 января 1981 года по главнейшим химическим журналам, для более редких периодических изданий — по реферативным журналам «Chemical Abstracts» и «Реферативный журнал. Химия». Включен также материал некоторых статей, вышедших в 1981 г.

Ферроцен выделяется среди других железоорганических комплексов. Он был получен в 1951 г. Исследование ферроцена развивалось интенсивно и независимо от изучения других железоорганических производных. Химия ферроцена в настоящее время широко исследована. Она составляет своеобразную автономную область химии металлоорганических соединений. Ферроцен — ароматическая система. Многое в свойствах ферроцена родственно свойствам бензола.

Мы стремились охватить различные аспекты химии ферроцена и описать его строение и применение, но данная книга не является справочником. Читатель не может рассчитывать, что он найдет упоминание обо всех известных к моменту написания книги ферроценовых соединениях. Главная задача книги — систематизировать реакции и методы исследования.

Не все разделы книги написаны одинаково подробно. Как ни велик объем книги, он оказался недостаточным. Литература по химии ферроцена огромна. Ни одно металлоорганическое соединение не может сравниться с ферроценом ни по богатству реакций, ни по многочисленности и плодотворности проведенных исследований. Количество публикаций в настоящее время превышает 4000. По отдельным классам ферроценовых соединений есть недавно опубликованные обзорные статьи, поэтому в некоторых разделах мы ограничивались ссылками на эти обзоры и на более поздние оригинальные статьи.

Физические свойства и электронная структура ферроценовых соединений рассмотрены лишь очень кратко во «Введении» к данной книге. Приведены только основные результаты тех физических и структурных исследований, которые дают информацию, необходимую химикам при решении чисто химических задач. В исследованиях ферроценовых соединений наиболее часто используются колебательные и электронные спектры, поэтому мы сочли целесообразным дать обобщенный анализ ИК-, КР- и УФ-спектров соединений ферроценового ряда (глава 2). В конце книги приведен указатель ферроценовых соединений, для которых определена кристаллическая структура. Рентгеноструктурные исследования незаменимы при независимом

определении строения ферроценовых соединений, так же как и других металлоорганических комплексов. Характер книги и ее объем не позволили нам включить специальную главу с анализом рентгеноструктурных данных, но мы сочли необходимым привести ссылки на работы, в которых описываются и обсуждаются рентгеноструктурные исследования.

Отдельные главы данной книги написаны по нашей просьбе учеными, занимающимися или занимавшимися излагаемой конкретной проблемой. Так, глава 2 «Колебательные и электронные спектры ферроценов» написана доктором химических наук В. Т. Алексаняном, а раздел о структуре ферроцена во «Введении» написан кандидатом химических наук Д. А. Леменовским. Глава 4, посвященная химии катиона ферроцения и электрохимическим реакциям ферроценовых соединений, написана кандидатами химических наук Л. И. Денисович и Д. А. Леменовским. Глава 7 «Стереохимия ферроценов» написана доктором химических наук В. И. Соколовым. Литература о ферроценовых производных небензоидных ароматических систем и о карбонильных соединениях ферроценового ряда изложена кандидатом химических наук В. П. Дядченко.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору химических наук В. Т. Алексаняну, доктору химических наук В. И. Соколову и кандидатам химических наук Л. И. Денисович, В. П. Дядченко и Д. А. Леменовскому за любезное участие в написании данной книги.

Авторы благодарят кандидатов химических наук Т. В. Баукову, Г. И. Дрогунову и Е. И. Смыслову за неоценимую помощь при оформлении книги и подготовке ее к печати.

Э. Г. Перевалова,
М. Д. Решетова,
К. И. Грандберг

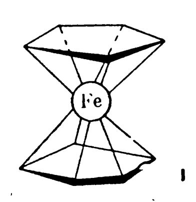
ВВЕДЕНИЕ

Первая публикация о ферроцене (дициклопентадиенилжелезе) появилась в 1951 г. Кили и Посон [1] пытались получить дициклопентадиенил, $C_5H_5—C_5H_5$, действием $FeCl_3$ на бромистый циклопентадиенилмагний, C_5H_5MgBr, но вместо ожидаемого углеводорода выделили очень устойчивое кристаллическое вещество оранжевого цвета — ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$.

Независимо от Кили и Посона ферроцен синтезировали Миллер, Теббот и Тремайн [2] взаимодействием восстановленного железа и циклопентадиена в присутствии окислов металлов.

Образование оранжевого кристаллического вещества наблюдали еще в 1930-х годах при крекинге дициклопентена в железных трубах, а потом в 1948 г. при исследовании реакции олефинов с азотом над металлическими катализаторами. Однако соединение не было идентифицировано, и лишь позже стало ясно, что это был ферроцен (об этом упоминается в обзоре [3]). Синтез ферроцена тогда не привлек внимания, как не привлекают часто внимания открытия, значительно опередившие современный им уровень развития науки. Возможно, что ферроцен, подобно соли Цейзе, длительное время оставался бы просто удивительным соединением, вдали от современной химии, если бы сразу же не было понято, что открыт новый тип связи переходных металлов с атомами углерода. Получение ферроцена дало начало бурному развитию химии металлоорганических соединений переходных металлов.

Ферроцен имеет пентагональную антипризматическую «сэндвичевую» структуру I.



I

Сэндвичевая структура была установлена Вудвортом и сотр. [4] в 1952 г. на основании магнитных и спектральных свойств ферроцена и независимо от них Фишером и Пфабом [5] по рентгеноструктурным данным. Посон отмечает (см. примечание в обзоре [6]), что еще в сентябре 1951 г., сразу после открытия ферроцена, Деринг предлагал такого типа структуру, так как физические и химические свойства ферроцена, его высокую стабильность нельзя было объяснить на основании структуры II, которая была предложена открывшими ферроцен исследователями [1, 2].

—Fe— II

Вскоре после установления строения ферроцена как высокосимметричного «сэндвича» начались его всесторонние химические и физические исследования. Основные представления о строении и свойствах этого первого металлоцена описаны в ряде справочников [7, 8], монографий [9], фундаментальном учебном пособии [10] и в обзорах (за последние годы опубликованы [11, 12]). Journal of Organometallic Chemistry печатает ежегодные

обзоры литературы по химии ферроцена [13]. В 1969 г. вышли «Избранные труды» академика А. Н. Несмеянова по химии ферроцена [14].

Вудворт и сотр. [15] обнаружили, что дициклопентадиенилжелезо ацилируется по Фриделю—Крафтсу, подобно бензолу, и предложили для него название «ферроцен» по аналогии с бензолом (benzene, ferrocene). Позже Несмеяновым и сотр. [14, 16—19] было показано, что по общему характеру реакционной способности ферроцен является ярким примером небензоидной ароматической системы. Водороды C_5H_5-колец в мягких условиях замещаются на различные группы. Осуществлено ацилирование, формилирование, алкилирование, сульфирование, диалкиламинометилирование, металлирование, арилирование ферроцена. Эти реакции идут легче, чем с бензолом. При электрофильном замещении заменяется сначала один водородный атом, а потом второй в другом C_5H_5-кольце.

$$(C_5H_5)Fe(C_5H_5) \xrightarrow[-H^+]{Z^+} (ZC_5H_4)Fe(C_5H_5) \xrightarrow[-H^+]{Z^+} (ZC_5H_4)Fe(C_5H_4Z)$$

Для перечисленных выше электрофильных реакций (кроме алкилирования), а также для арилирования найдены условия, при которых с препаративными выходами получаются моно- или гетероаннулярные дизамещенные ферроцены [1]. Гомоаннулярные производные $Z_2C_5H_3FeC_5H_5$ и тризамещенные $Z_2C_5H_3FeC_5H_4Z$ образуются в незначительном количестве.

Общее влияние заместителей на реакционную способность ферроценового ядра аналогично влиянию в бензольном ряду, но нуклеофильная активность ферроценила выше, чем фенила, граница между электрофильными и нуклеофильными заместителями в ферроценовом ряду иная, чем в бензольном. Ярко выраженных правил ориентации при вступлении второго заместителя в пятичленное кольцо не обнаружено.

Разнообразные производные ферроцена получены как путем прямой замены водорода, так и при последующих превращениях заместителей. Эти превращения в основном аналогичны реакциям соединений бензольного ряда.

При реакциях замещения водородов циклопентадиенильных колец и последующих превращениях заместителей не происходит разрыва связей железа с атомами углерода. Нет другого металлоорганического соединения, для которого были бы осуществлены столь многочисленные превращения без разрыва или изменения природы связи углерода с металлом. Ферроценильная группа ведет себя как устойчивый радикал, переходящий без изменения из соединения в соединение, т. е. так, как представляли себе на заре развития органической химии создатели «теории радикалов».

В металлоорганических соединениях других типов, как переходных, так и непереходных металлов, главный (часто единственный) реакционный центр — связь углерод—металл. Для ферроцена известны две группы реакций с участием железа — окисление по атому железа и отрыв циклопентадиенильных колец.

Таким образом, для ферроцена и его производных характерны три главных типа превращений: 1) замещение водородов пятичленных колец; 2) окисление по атому железа; 3) разрыв связи железа с циклопентадиенильными кольцами. Перечисленные реакции ферроценов рассмотрены в главах 3—5 данной книги.

Производные ферроцена многочисленны и разнообразны. Многие из них имеют важное значение для характеристики электронных эффектов в ферроценовом ряду (например, амино-, нитро-, оксиферроцены, ферроценкарбоно-

[1] Ферроцен и его производные в дальнейшем для краткости называются «ферроцены».

вые кислоты) или играют важную роль как ключевые промежуточные соединения при синтезе других производных ферроцена (литий- и галогенферроцены, ферроценборные кислоты) и т. д. Поэтому наряду с перечисленными выше основными общими типами реакций ферроценов в данной книге отдельно рассмотрены некоторые наиболее важные производные ферроцена (главы 8—17), объединенные по классам в зависимости от природы заместителя. Полифункциональные соединения классифицируются по бейльштейновскому принципу наибольшего удаления. Так, например, алкилферроценкарбоновые кислоты рассматриваются вместе с ферроценкарбоновыми кислотами, а не с алкилферроценами.

В настоящее время имеется огромное количество работ по применению ферроценов, очень много патентов. Литература по применению ферроценов, в том числе патентная, изложена в данной книге практически исчерпывающе. В главе, посвященной применению ферроценов, рассматриваются также ферроценсодержащие полимеры.

На сегодняшний день ферроцен — наиболее изученный органический π-комплекс переходного металла. В то же время, как это часто бывает в молодой, но по-настоящему крупной области, быстро возникла масса очень сложных вопросов. Строение ферроцена оказалось невозможным описать ни в рамках чисто ионной модели $Fe^{2+}(C_5H_5)_2^-$, ни в рамках формальной теории валентности, рассматривая его как ковалентный комплекс. Очень сложным оказался вопрос об интерпретации спектральных свойств ферроцена (см. гл. 2). Последовавший за открытием ферроцена триумфальный период развития синтетической металлоорганической химии привел к тому, что число нерешенных проблем, стоящих перед теоретиками и физикохимиками, несмотря на имеющийся прогресс, не только не уменьшилось, но и очень быстро увеличилось.

Только с получением достаточно надежной картины электронного строения разнотипных координационных соединений, и в том числе ферроцена, возможно достижение строгости в понимании и трактовке результатов физических исследований. По очень многим вопросам, касающимся интерпретации экспериментальных данных, единодушие исследователей в настоящее время отсутствует. Образовавшийся разрыв между накопленными экспериментальными данными и их теоретической трактовкой в существенной степени обусловлен отставанием квантовомеханических расчетных методов от нужд химии. Лишь в последнее время наметилась тенденция к постепенному сокращению этого разрыва. Кроме того, эмпирические результаты, полученные разными авторами, не всегда совпадают или дополняют друг друга. В истории исследования ферроцена часты случаи, когда при измерении одних и тех же параметров получались не согласующиеся результаты. Справочник Гмелина [7], давая полную библиографию с приведением обширной цифровой информации, дает множество таких примеров.

Настоящая монография, как и все книги серии «Методы элементоорганической химии», посвящена прежде всего химическим превращениям ферроценовых соединений, но своеобразие металлокомплексной природы ферроцена столь велико, что мы сочли необходимым очень кратко рассмотреть физические свойства и структуру ферроцена. Мы не стремились привести все данные, полученные в многочисленных работах, опубликованных по этим вопросам. Мы лишь указали отправные точки в поиске конкретного материала. Ниже приведены основные данные, касающиеся устойчивости ферроценовой системы, структуры и электронного строения молекулы ферроцена и ферроцениевого катиона. Результаты экспериментальных методов сопоставлены с результатами квантовомеханических расчетов.

Молекула ферроцена неполярна, диамагнитна, высокосимметрична, связи C—Fe ковалентны. Соединение выдерживает без разрушения нагревание до температуры $\sim$500 °C, возгоняется при атмосферном давлении.

Определены термодинамические величины образования ферроцена (ΔH_f и ΔG_f в *ккал/моль*; ΔS_f в *кал*/град·*моль*):

Fe(тв.) + 10C(тв.) + 5H_2(газ) ⟶ Fe$(C_5H_5)_2$(тв.)	$\Delta H_{f_{298}} = 33,8$	[20]
Fe(тв.) + 10 C(тв.) + 5H_2(газ) ⟶ Fe$(C_5H_5)_2$(газ)	$\Delta H_{f_{298,15}} = 50,61$	[21],
	51,20	[22]
	$\Delta G_{f_{298,15}} = 75,97$	[21],
	78,14	[22]
	$\Delta S_{f_{298,15}} = -85,07$	[21]
Fe(газ) + 2C_5H_5(газ) ⟶ Fe$(C_5H_5)_2$(газ)	$\Delta H_{f_{298}} = -147$	[20, 23],
	-150	[24]
Fe(тв.) + 2C_5H_6(ж.) ⟶ Fe$(C_5H_5)_2$(тв.) + H_2(газ)	$\Delta H_f = -17,4$	[20]

Ферроцен — одно из наиболее изученных металлоорганических соединений. Известны практически все механические, термические, электрические и оптические характеристики, которые могут быть измерены для вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях, например: давление пара, вязкость, коэффициент упругости, электрическое сопротивление, поляризуемость, рефракция и многие другие [2]. По многим параметрам ферроцен близок к неполярным органическим соединениям с весьма слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

В настоящее время выполнены достаточно прецизионные исследования молекулярной и кристаллической структуры ферроцена и ферроцениевого катиона [25—35]. Для ферроцена имеются электронографические, нейтронографические и рентгенографические данные, а для солей ферроцения выполнены только рентгеноструктурные исследования.

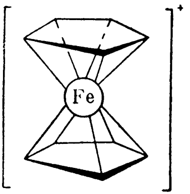
В кристалле молекула ферроцена находится в антипризматической, заторможенной конформации с точечной группой симметрии D_{5d} [25—28]. Основные расстояния, найденные при исследовании молекулы в кристалле (в Å): Fe—C 2,000—2,075; C—C 1,40—1,41 [26, 27, 36].

При повышенных температурах и в газовой фазе ферроцен может существовать как в заторможенной, так и в заслоненной конформации, но данные, полученные методом дифракции электронов, не позволяют сделать выбор между ними. С равным успехом рассматриваются конформации с симметрией D_{5h} и $D_{\infty h}$ [28—35]. Средние расстояния (в Å), установленные для ферроцена методом дифракции электронов: Fe—C 2,05; C—C 1,43; C—H 1,11 и Fe—H 2,81. Пределы, в которых колеблются эти величины, полученные разными авторами и в различных условиях, составляют: Fe—C 2,03—2,07, C—C 1,42—1,44 и C—H 1,104—1,122 [28—30, 34].

Долгое время по разным причинам и в первую очередь из-за низкого качества кристаллов не удавалось провести достаточно хорошее рентгеноструктурное исследование солей ферроцениевого катиона. В настоящее время известно четыре исследования ферроцения, не содержащего заместителей в циклопентадиенильных кольцах, с пикрат- [37], трииодид- [38], тетрахлорвисмутат- [39] и тетрахлорферрат-анионами [40]. Последние два исследования оказались наиболее точными и исчерпывающими. По данным [39, 40], катион ферроцения в отличие от ферроцена имеет заслоненную конформацию III; при этом несколько увеличиваются расстояния между плоскостями колец (т. е. растут расстояния Fe—C). Средние расстояния (в Å) соответственно равны: Fe—C 2,08, C—C 1,40 [39] и Fe—C 2,07, C—C 1,43 [40].

Разность энергий D_{5d} и D_{5h} конформаций для ферроцена в газовой фазе оценивается ~1,1 *ккал/моль* [34]. Полагают, что в твердом состоянии вели-

[2] Цифровой материал и исчерпывающая библиография приведены в справочнике Гмелина [7].


III

чина этого барьера также невелика и заторможенная конформация в основном стабилизирована взаимодействиями в кристаллической решетке [34, 40].

Основным термом в основном состоянии молекулы ферроцена является $^1A_{1g}$ [41—45].

По данным ЭПР [43, 46, 47], МКД [48] и из измерения магнитной восприимчивости [49] основным состоянием катиона ферроцения является $^2E_{2g}$. Последовательность возбужденных состояний [5] следующая:

$$^2E_{2g}\,(\text{основное}) < {}^2A_{1g} < {}^2E_{1g} \leqslant {}^2E_{1u} < {}^2A_{2u} \leqslant {}^2E_{2u}.$$

Методом УФ-фотоэлектронной спектроскопии были измерены потенциалы ионизации молекулы ферроцена [31, 44, 50]. Разброс в величинах, полученных разными авторами для некоторых потенциалов ионизации, достигает 0,3 *эв*. В настоящее время чаще всего цитируются данные работы [51]. Вертикальные потенциалы ионизации (*эв*): 6,858 (6,72 — адиабатический потенциал); 7,234; 8,715; 9,38; 12,2 и 13,6. Эти же величины используются в последнее время при сопоставлении результатов квантовомеханических расчетов с экспериментом.

Первый полуэмпирический расчет ферроцена был выполнен в 1956 г. С тех пор электронное строение молекулы рассчитывалось неоднократно и в разных приближениях; полученные при этом результаты суммированы в работах [42, 52—55]. Особо следует отметить обзор М. Е. Дяткиной, Н. М. Клименко, Е. Л. Розенберга [52], критически анализирующий современное состояние и перспективы квантовомеханических расчетов координационных соединений.

Полуэмпирические расчеты, которые были выполнены в предположении применимости теоремы Купменса, привели к неоднозначным выводам относительно последовательности молекулярных орбиталей и, как следствие этого, к сильно различающимся оценкам эффективных зарядов атомов. Естественно, кардинальным образом менялась при этом и трактовка результатов спектральных исследований. Выполненные недавно неэмпирические расчеты ферроцена привели к новой картине его электронного строения [3] [42, 55]. В обоих расчетах [42, 55] данные эксперимента интерпретируются без использования теоремы Купменса, в основе которой, как известно, лежит приближение «замороженных орбиталей». Неприменимость теоремы Купменса, вообще говоря, означает, что при ионизации молекулы или возбуждении происходит сильная реорганизация ее электронного строения. Согласно расчету [55], молекулярные орбитали e_{2g} и a_{1g}, близкие по составу $3d$-атомным орбиталям железа, оказались лежащими ниже чистых АО лигандов π-типа e_{1g} и e_{1u}. В то же время при ионизации молекулы два первых потенциала ионизации, несомненно, связаны с удалением электронов с более глубоко лежащих e_{2g} и a_{1g} молекулярных орбиталей [55]. Потенциалы ионизации, рассчитанные по разности полных энергий основного и возбужденного состояний иона ферроцения и основного состояния ферроцена, находятся в полном соответствии с опытными данными. Отличие данных,

[3] Расчет ферроцена по методу ССП РВ X_α [54] не обсуждается. Результаты этого расчета не согласуются ни с результатами других расчетов, ни с экспериментальными данными (в первую очередь с фотоэлектронными спектрами). Причины неожиданного расхождения не совсем ясны даже для специалистов. Комментарии см. в [42, 53].

полученных в работе [42], от опытных значений [31] в среднем составляет 0,5 *эв*. Энергия релаксации, т. е. разность между потенциалами ионизации, вычисленными по теореме Купменса, исходя из основного состояния ферроцена и по разности полных энергий молекулы и иона для двух первых потенциалов ионизации велика (6—7 *эв*). Согласно данным [42, 55], при переходе от ферроцена к ферроцению в молекулярных орбиталях e_{1g}, e_{2g} и a_{1g} заметно растет вклад $3d$-АО железа.

Данные неэмпирических расчетов, так же как и большинство других более ранних работ, приводят к распределению зарядов вида $Fe^{\delta+}(C_5H_5)_2^{\delta-}$. Это распределение не встречает в настоящее время возражений ни теоретиков, ни экспериментаторов. В зависимости от выбранного метода расчета величина заряда лежит в пределах $\delta = 0{,}6 \div 1{,}4$. В связи с проблемой эффективных зарядов отметим следующие важные результаты неэмпирических расчетов, обусловленные найденной глубокой перестройкой молекулярных орбиталей. Из расчетов получается, что при переходе от ферроцена к ферроцению эффективный заряд на атоме железа меняется менее чем на 0,1. Становится понятным хорошо известный для ферроцена экспериментальный факт, что нейтральная молекула и ион имеют практически одну и ту же величину изомерных сдвигов в мёссбауэровских спектрах [42, 56, 57]. Если предположить, что изомерный сдвиг является мерой ковалентности, то ферроцен и его производные относятся к наиболее ковалентным соединениям железа. Естественно, что значения квадрупольных расщеплений различаются для нейтральной молекулы и иона сильно, поскольку последние связаны с симметрией распределения электронной плотности вокруг атома железа и с существенно различной заселенностью его атомных орбиталей.

Следует указать также, что квадрупольное расщепление, обнаруживаемое для солей ферроцения, зависит от природы аниона, иными словами, чувствительно к поляризационным влияниям.

В настоящей монографии совсем не рассматриваются результаты ЯМР-спектральных исследований. Данные спектров ЯМР в последнее время встречаются во все большем числе синтетических работ, однако метод в основном используется как аналитический. Благодаря простоте спектров ферроценовых производных, обычно характерной для координационных соединений с не очень сложными лигандами, метод позволяет получать, как правило, однозначную информацию о положении и природе заместителей в ферроценовом ядре, о взаимодействии заместителей с ферроценовым ядром и между собой как непосредственно, так и через ферроценовую систему. О наиболее важных случаях применения спектроскопии ЯМР имеются упоминания в тексте при конкретных примерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kealy T. J.*, *Pauson P. L.* — Nature, 1951, vol. 168, p. 1039.
2. *Miller S. A.*, *Tebboth J. A.*, *Tremaine J. F.* — J. Chem. Soc., 1952, p. 632.
3. *Wilkinson G.*, *Cotton F. A.* — Progr. Inorg. Chem., 1959, vol. 1, p. 1; *Wilkinson G.* — Chem. Brit., 1973, vol. 9, p. 539.
4. *Wilkinson G.*, *Rosenblum M.*, *Whiting M. C.*, *Woodward R. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2125.
5. *Fischer E. O.*, *Pfab W.* — Ztschr. Naturforsch., 1952, Bd. 7b, S. 377.
6. *Pauson P. L.* — Quart. Rev. Chem. Soc., 1955, vol. 9, p. 391.
7. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Aufl. Bd. 14 T. A. Ferrocen 1 (Ferrocen und einkernige monosubstituierte Derivate mit Substituenter an C, H und/oder Halogen). B. etc.: Spring.-Verl., 1974; РЖХим, 1974, 20В4К Bd. 49. T. A. Ferrocen 2 (Alkohole, Phenole, Ester, Fc—A—O_2CR, Aldehyde, Ketone Fc—C(O)R). Derselbe Verl., 1977; РЖХим, 1978, 9В4К; Bd. 50; T. A. Ferrocen 3 (Ketone, Ketene, Carbonsäuren, O-Heterocyclische Verbindungen). Derselbe Verl., 197З РЖХим, 1978, 10В2К; Ferrocen 4 (Einkernige monosubstituierte Ferrocenderivate mit N-haltigen Substituenten). Derselbe Verl., 1980; РЖХим, 1981, 1А55К; Bd. 41 T. A. Ferrocen 6 (Zweikernige und mehrkernige Ferrocene). Derselbe Verlag, 1977 РЖХим, 1977, 23В8К; Ferrocene 7 (Einkernige disubstituerte Ferrocenderivate mi

C-, H-, Halogen- und O-haltigen Substituenten). Derselbe Verl., 1980; РЖХим, 1981, 6В1К.
8. Organometallic compounds / Ed. by Dub M. B. etc.: Spring.-Verl., 1966, vol. 1.
9. *Грин М.* Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
10. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969, т. 3, с. 161.
11. *Rausch M. D.* — Revs Pure and Appl. Chem., 1972, vol. 30, p. 523.
12. *Nesmeyanov A. N.* — Adv. Organometal. Chem., 1972, vol. 10, p. 1; *Perevalova E. G., Nikitina T. V.* — Organometal. Reactions, 1972, vol. 4, p. 163.
13. *Rocket B. W., Marr G.* — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 211, p. 215; 1980, vol. 189, p. 163; 1979, vol. 167, p. 53; 1978, vol. 147, p. 273; 1976, vol. 123, p. 205; 1976, vol. 106, p. 259; 1974, vol. 79, p. 223; 1973, vol. 58, p. 323; 1972, vol. 45, p. 389.
14. *Несмеянов А. Н.* Химия ферроцена. — Избр. тр. М.: Наука, 1969. 606 с.
15. *Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3458.
16. *Nesmeyanov A. N.* — In: Substitution im Ferrozen-Kern. Referatenband XIV Intern. Kongr. für reine und angew. Chem., Zürich, 1955, Ref. 296, S. 193.
17. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г.* — Успехи химии, 1958, т. 27, с. 3.
18. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г.* — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1958, т. 3, с. 146.
19. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G.* — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1965, vol. 125, p. 67.
20. *Cotton F. A., Wilkinson G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 5764.
21. *Lippincott E. R., Nelson R. D.* — Ibid., 1955, vol. 77, p. 4990.
22. *Turnbull A. G.* — Austral. J. Chem., 1967, vol. 20, p. 2059.
23. *Wilkinson G., Pauson P. L., Cotton F. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 1970.
24. *Muller J., d'Or L.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 10, p. 313.
25. *Старовский О. В., Стручков Ю. Т.* — В кн.: Кристаллохимия: Итоги науки. М.: ВИНИТИ, 1967, с. 104.
26. *Eiland P. F., Pepinsky R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 4971.
27. *Dunitz J. D., Orgel L. E., Rich A.* — Acta crystallogr., 1956, vol. 9, p. 373.
28. *Haaland A., Nilsson J. E.* — Acta chem. scand., 1968, vol. 22, p. 2653.
29. *Seibold E. A., Sutton L. E.* — J. Chem. Phys., 1955, vol. 23, p. 1967.
30. *Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Бредикина Т. Н.* — Журн. структур. химии, 1961, т. 2, с. 476.
31. *Rabalais J. W., Werme L. O.* et al. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 1185.
32. *Begun G. M., Compton R. N.* — Ibid., 1973, vol. 58, p. 2271.
33. *Bunker P. R.* — Mol. Phys., 1964, vol. 8, p. 81.
34. *Bohn R. K., Haaland A.* — J. Organometal. Chem., 1966, vol. 5, p. 470.
35. *Haaland A., Nilsson J. E.* — Chem. Communs, 1968, p. 88.
36. *Fischer E. O., Fritz H. P.* — Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1959, vol. 1, p. 55.
37. *Pettersen R. C.* — Ph. D. Thesis / Universiti of California. Berkeley (Cal.), 1966; Diss. Abstrs B, 1966, vol. 27, p. 3894; цит. по [20].
38. *Burnstein T., Herbstein F. H.* — Acta crystallogr., 1968, vol. B24, p. 1640.
39. *Mammato N. J., Zalkin A., Landers A., Rheingold A. L.* — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 297.
40. *Paulus E. F., Schäfer L.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 144, p. 205.
41. *Rosenblum M.* Chemistry of iron group metallocenes, vol. 1. New York: Interscience, 1965. Chap. 3.
42. *Bagus P. S., Walgren U. I., Almof J.* — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 2324.
43. *Prins R., van Voorst J. D. W.* — Ibid., 1968, vol. 49, p. 4665.
44. *Prins R.* — Mol. Phys., 1970, vol. 19, p. 603.
45. *Evans S., Green M. L. H., Yewitt B.* et al. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II, 1972, vol. 68, p. 1847.
46. *Krieger R., Voitländer J.* — Ztschr. Naturforsch., 1972, Bd. 27a, S. 1444.
47. *Prins R., Reinders F. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 4929.
48. *Maki A. H., Berry T. E.* — Ibid., 1965, vol. 87, p. 4437.
49. *Rowe M. D., McCaffery A. J.* — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3786.
50. *Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Gray H. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 3233; Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 1559.
51. *Turner D. N.* — In: Physical methods in advanced inorganic chemistry / Ed. by H. A. O. Hill, P. Day. N. Y.: Interscience, 1968, p. 74.
52. *Dyatkina M. E., Klimenko N. M., Rosenberg E. L.* — Revs Pure and Appl. Chem., 1974, vol. 38, p. 391; *Дяткина М. Е., Клименко Н. М., Розенберг Е. Л.* — В кн.: Дяткина М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей. М.: Наука, 1975, с. 148.
53. *Клименко Н. М.* — В кн.: Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1978, т. 6, с. 51.
54. *Rösch N., Johnson K. H.* — Chem. Phys. Letters, 1974, vol. 24, p. 179.
55. *Contieri M. M., Demuynck J., Veillard A.* — Theor. chim. acta, 1972, vol. 27, p. 281.
56. *Гольданский В. И.* Эффект Мёссбауэра и его применение в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 50.
57. *Goldanskii V. I., Herber R. H.* — In: Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. N. Y.; L.: Acad. press., 1968, p. 230.

Глава 1

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

В настоящее время известно большое количество соединений ферроценового ряда. Производные ферроцена получают замещением водорода в ферроцене или путем разнообразных превращений уже имеющихся функциональных групп.

Ферроцен синтезируют из циклопентадиена и железа или соединений железа. Из замещенных циклопентадиенов соответственно образуются производные ферроцена, но применение такого прямого синтеза ферроценов ограничено, так как большинство замещенных циклопентадиенов труднодоступно. Поэтому препаративное значение в настоящее время имеет только синтез алкил- и кремнийсодержащих ферроценов из соответственно замещенных циклопентадиенов.

Синтез ферроценов из циклопентадиенов осуществляется при взаимодействии циклопентадиенидов металлов (обычно натрия или магния) и солей двухвалентного железа:

$$2CpNa + FeCl_2 \longrightarrow Cp_2Fe + 2NaCl,$$

а также при реакции циклопентадиена с металлическим железом или же соединениями железа:

$$2C_5H_6 + Fe \longrightarrow Cp_2Fe + H_2.$$

Работ по изучению условий получения ферроцена очень много, имеется большое количество патентов [1]. В настоящей главе дан обзор литературы по синтезу ферроценов из циклопентадиенов. Кроме этого, приведены ссылки на работы, в которых наблюдалось образование ферроцена при действии солей железа на *бис*- и *трис*-циклопентадиенильные соединения переходных металлов. Методы синтеза производных ферроцена из других соединений ферроценового ряда рассматриваются в различных главах данной книги в зависимости от природы заместителя.

I. СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНА ИЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Циклопентадиенильные производные непереходных и некоторых переходных металлов реагируют с соединениями железа с образованием ферроцена. Обычно используют безводное $FeCl_2$, значительно реже — $FeCl_3$, описана реакция с ацетилацетонатом железа (см. ниже). Образование ферроцена при действии $FeCl_2$ на ионно-построенные циклопентадиениды металлов столь характерно, что предлагалось в качестве теста на ионность связи Cp—M [7, 8].

Подробно изучен синтез ферроцена с помощью циклопентадиенидов натрия и магния.

Реакцию циклопентадиенида натрия с безводным хлористым железом проводят обычно в тетрагидрофуране [9—12], но можно использовать эфир [13—17], 1,2-диметоксиэтан [9, 11, 18, 19], бензол и его гомологи [9, 16, 18, 20], жидкий аммиак [21].

---

[1] Методы получения ферроцена см. в обзорах [1—5]. В книге [6] приведено описание патентов США по получению ферроцена.

Подробная методика получения ферроцена из C_5H_5Na и $FeCl_2$ приведена в [12].

$$2C_5H_5Na + FeCl_2 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2NaCl.$$

Описан синтез ферроцена из циклопентадиена, натрия и хлористого железа в тетрагидрофуране без предварительного получения C_5H_5Na [22]. Если вместо $FeCl_2$ использовать безводное $FeCl_3$, то образуется соль ферроцения, которую восстанавливают до ферроцена водородом [23], двухлористым оловом [9, 24, 25], сульфатом или тиосульфатом натрия [26], аскорбиновой кислотой, цинковой пылью [20, 27, 28] или сульфатом титана [29].

Циклопентадиенид натрия, применяемый для синтеза ферроцена, обычно получают при взаимодействии циклопентадиена и металлического натрия, описано также металлирование циклопентадиена фенил- и амилнатрием [16], амидом [9, 16, 20, 21, 30] или ацетиленидом натрия [13, 15] в жидком аммиаке или углеводородах, гидридом натрия [9, 10], алкоголятами щелочных металлов в спиртах [2] или гликолях [9, 26, 31—38], эфире [39], тетрагидрофуране [26] и азотсодержащих растворителях (ацетонитриле, формамиде, диметилформамиде, N-метилпирролидоне) [33, 38, 40]. Выходы ферроцена достигают 90%.

Предложен механизм образования ферроцена из CpNa и $FeCl_3$ [41]. При низких температурах (—80° С) хлорное железо в тетрагидрофуране реагирует с циклопентадиенидом натрия с образованием смеси моно-, ди- и три-σ-циклопентадиенильных производных железа. При соотношении $FeCl_3$ и CpNa, равном 1 : 2, выделен комплекс $(\sigma\text{-}C_5H_5)_2FeCl \cdot TGF$, устойчивый в твердом виде при —50° С или в растворе тетрагидрофурана при комнатной температуре. При температуре выше —50° С происходит образование ферроцений-катиона.

Описано получение ферроцена из циклопентадиенидов других щелочных металлов: CpK [16, 42—45], CpLi [16, 46].

Для синтеза ферроцена успешно используются магнийорганические соединения CpMgX и Cp_2Mg. Реакция CpMgX с $FeCl_3$ проводится в диэтиловом эфире или в других растворителях (высшие эфиры, тетрагидрофуран, бензол, диоксан) [42, 47—56]. Подробная методика получения ферроцена из CpMgX приведена в работе [56].

$$6CpMgBr + 2FeCl_3 \longrightarrow 2Cp_2Fe + 3MgBr_2 + 3MgCl_2 + C_5H_5{-}C_5H_5.$$

Выход ферроцена повышается (с 70% до количественного), если вместо $FeCl_3$ взять ацетилацетонат железа или комплекс пиридина с $FeCl_2$ [57]. При действии $FeCl_2$ на дициклопентадиенид магния в тетрагидрофуране образуется ферроцен с количественным выходом [11, 16, 58—61]; при проведении реакции в расплаве выход снижается до 8% вследствие изоморфизма хлористых железа и магния, но если $FeCl_2$ заменить $FeCl_3$, выход значительно повышается (до 42%) [62].

Описано получение ферроцена из дициклопентадиенильных производных других металлов 2-й группы периодической системы: Cp_2Be [16, 63], Cp_2Ca [16, 64—66], Cp_2Ba [16], Cp_2Zn [16], Cp_2Hg [67], а также CpHgCl [67], этил- и фенилциклопентадиенида цинка [68].

Циклопентадиенильные соединения алюминия $(CpEt_2Al)_2$ и Cp_4AlM (M — щелочной металл) при действии $FeCl_2$ дают ферроцен с высоким выходом [69, 70]. При реакции Cp_2Sn с $FeCl_2$ получены ферроцен, $SnCl_2$ и Cp_2SnCl_2 [71].

В последние годы для синтеза ферроцена предложено циклопентадиенильное соединение таллия [72—77]. Использование CpTl не требует абсо-

[2] При применении алкоголята натрия в спирте для получения ферроцена можно использовать водное хлористое железо $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; алкоголят берется более чем в шестикратном избытке, выход ферроцена составляет 30% [26].

лютных растворителей; в реакции с $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ выход ферроцена достигает 65—76% [73]. Описан электрохимический метод получения ферроцена электролизом CpTl (в диметилформамиде с использованием железного анода ферроцен образуется с выходом 90%) [78, 79]. Позже было показано, что в присутствии электролитов (солей щелочных металлов, четвертичных аммонийных солей) ферроцен может быть получен электролизом самого циклопентадиена на железном аноде в растворе диметилформамида [80, 81, 81a].

В тех случаях, когда в циклопентадиенильных соединениях переходных металлов связь металл—кольцо носит в значительной степени ионный характер, при реакции их с солями железа образуется ферроцен с выходами, зависящими от степени ионности связи: из дициклопентадиенида марганца ферроцен получен с количественным выходом [11]; из дициклопентадиенилхрома — с выходом 40% [11]; из ванадоцена и кобальтоцена — в незначительном количестве [7, 11, 82]; (по другим данным, кобальтоцен, так же как и никелоцен, с $FeCl_2$ не реагирует [11]). Хлористый *трис*-(π-циклопентадиенил)уран реагирует с хлористым железом только при 100° С в течение 8 дней, ферроцен образуется при этом лишь в незначительном количестве [8]. *трис*-Циклопентадиениды лантаноидов [83] и циклопентадиенилаллилпалладий [84] при взаимодействии с солями железа также дают ферроцен. Циклопентадиенильные производные титана, такие, как дициклопентадиенилдиацетокси-, циклопентадиенилтриалкокси- и триароксититан, образуют ферроцен с различными выходами (38—70%), что свидетельствует о различной степени ионности связи Cp—Ti [85—87]. При реакции дициклопентадиенида марганца и дициклопентадиенилтитандихлорида с карбонилом железа ферроцен получен с невысокими выходами (около 10%) [88, 89]. Многочисленные реакции комплексов переходных металлов с переносом лигандов, приводящие к ферроцену, описаны в обзорах [90, 91].

II. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРОЦЕНОВ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Производные циклопентадиенидов металлов успешно применяются для синтеза гетероаннулярнозамещенных ферроценов.

$$2(R{-}C_5H_4)^-Na^+ + FeCl_2 \longrightarrow Fe(R{-}C_5H_4)_2 + 2NaCl.$$

Замещенные циклопентадиениды металлов получают из соответствующих циклопентадиенов или из фульвенов.

Таким путем синтезированы различные диалкил- и диарилферроцены, полиалкил- и полиарилферроцены [9, 15, 19—21, 30, 33, 35, 40, 73, 92—111], а также ферроцены с заместителями, содержащими кремний [112—123], азот [124—127] и кислород [124, 128—131].

Взаимодействие C_5D_5Tl и $FeCl_2$ в бензоле приводит к полностью дейтерированному ферроцену [132, 133]. Фосфор- и мышьякорганические производные ферроцена получены из спироциклопентадиена и фосфидов и арсенидов лития с последующим взаимодействием с $FeCl_2$ [134]. Если использовать дилитиевые производные фосфидов и арсенидов, то образуются ферроценофаны с гетероатомами в мостике.

Циклопентадиенил-анионы $(R{-}C_5H_4)^-$ хорошо реагируют с $FeCl_2$ при R = Alk, Ar или SiR'_3. Если R — кислородсодержащий функциональный заместитель, то реакция с $FeCl_2$ приводит к образованию ферроценов при R = COOMe [124, 131], COMe [124], CH=CHCOPh [130], $CH_2CH(OEt)_2$ [128], CH_2CH_2OH [128]. Выходы дизамещенных ферроценов невысокие — 19—39%, а при R = COMe — 2%. Не вступают в реакцию с $FeCl_2$ натриевые и литиевые производные замещенных циклопентадиенов при R = CHO, COCOOEt, CH_2CH_2COOMe [128, 131].

Продукт взаимодействия аниона $C_5(CN)_5^-$ с $FeCl_2$, в отличие от других, описанных выше производных ферроцена, является ионным соединением

$\{Fe^{2+}[C_5(CN)_5]_2^-\}_n$ с полимерной структурой, в котором лиганды $C_5(CN)_5$ координированы с железом через атомы азота [135].

Из циклопентенона и его гомологов получены 1,1'-диоксиферроцены. На кетон действуют амидом щелочного металла в жидком аммиаке, а затем хлористым железом [136, 137]:

$$\text{Me-C}_5\text{H}_5\text{O} \xrightarrow{NaNH_2} [MeC_5H_4O]^-Na^+ \xrightarrow{FeCl_2} Fe(C_5H_3(Me)OH)_2$$

Разнообразные замещенные циклопентадиенильные анионы, используемые для синтеза ферроценов, получают из фульвенов. Реакции фульвенов с алкил- или ариллитием, реактивом Гриньяра или алюмогидридом лития и последующая реакция с солью железа приводят к дизамещенным ферроценам с различной степенью разветвленности заместителя [98, 100, 138—151].

$$Fe(C_5H_4CR_2{-}Et)_2 \xleftarrow[2.\ FeCl_2]{1.\ EtMgBr} \text{(фульвен } C_5H_4{=}CR_2) \xrightarrow[2.\ FeCl_2]{1.\ R'Li} Fe(C_5H_4CR_2{-}R')_2$$

$$C_5H_4{=}CR_2 \xrightarrow[2.\ FeCl_2]{1.\ LiAlH_4} Fe(C_5H_4CHR_2)_2$$

Из ферроценилзамещенных фульвенов образуются [1,1]ферроценофаны [152—154]:

$$\text{Fe}(C_5H_4{-}CR{=}C_5H_4)_2 \xrightarrow[2.\ FeCl_2]{1.\ LiAlH_4} [1,1]\text{ферроценофан (}{-}CHR{-}\text{мостики)}$$

R = H, Me, Ph

Взаимодействие фульвенов с полярными группами, например моно- и *бис*-(α-диметиламино)фульвенов или 6-метил-2-(диметиламино)фульвена, с хлористым железом в тетрагидрофуране как в присутствии, так и в отсутствие металлирующего агента приводит к соответствующим производным ферроцена [144, 155, 156].

Реакция фульвенов с металлическим натрием ведет к сдваиванию органических радикалов и при последующем действии $FeCl_2$ — к образованию ферроценофанов [157—163]. Высокие выходы получаются в растворителях с низкой ионизирующей силой (в бензоле, углеводородах) по сравнению с тетрагидрофураном или диметоксиэтаном [163].

$$C_5H_4{=}CR_2 + Na \longrightarrow [C_5H_4{-}CR_2{-}CR_2{-}C_5H_4]^{2-}\,Na_2^+ \xrightarrow{FeCl_2} Fe(C_5H_4)_2(CR_2{-}CR_2)$$

При действии натрия на 6,6-тетраметиленфульвен сдваивания не происходит и главным продуктом реакции с $FeCl_2$ является 1,1'-ди-(1-цикло-

пентенил)ферроцен [161]. Аналогичным образом 6,6-пентаметиленфульвен после обработки амидом натрия в жидком аммиаке образует с $FeCl_2$ 1,1′-ди-(1-циклогексенил)ферроцен; в этих же условиях 6,6-диметилфульвен превращается в 1,1′-ди(изопропенил)ферроцен [139].

Анионы α,ω-дициклопентадиенилалканов, являющиеся исходными соединениями для синтеза [1^n]ферроценофанов, могут быть получены взаимодействием циклопентадиенида натрия и α,ω-дигалогеналканов, $X(CH_2)_nX$, с последующим металлированием бутиллитием или металлическим натрием [160, 164—169]; при этом с ростом n увеличивается выход высокополимерных олигометиленферроценофанов [164]. Образование ферроценофанов из дициклопентадиенилалкенов и -алкинов,

$$C_5H_5CH_2CH{=}CHCH_2C_5H_5 \quad и \quad C_5H_5CH_2C{\equiv}CCH_2C_5H_5,$$

протекает только в эфире; в тетрагидрофуране получить дианионы из углеводородов и бутиллития не удалось [168]. Дициклопентадиенил $C_5H_5{-}C_5H_5$ дает *бис*-фульвалендижелезо [170, 171]:

$$C_5H_5{-}C_5H_5 \longrightarrow [C_5H_4{-}C_5H_4]^{2-} \xrightarrow{FeCl_2}$$ (бис-фульвалендижелезо: два Fe между двумя фульваленовыми лигандами)

Обзор методов получения ферроценофанов из металлических производных циклопентадиена и солей железа приведен в работе [172].

Соединения с конденсированным циклопентадиеновым циклом, имеющие $pK_a \leqslant 25$, такие, как инден, флуорен и их гомологи, металлируются в тех же условиях, что и циклопентадиен, и при последующей реакции с солями двух- или трехвалентного железа образуют *бис*-инденильные и *бис*-флуоренильные соединения железа [13, 19, 43—45, 173—179], а также смешанные соединения типа циклопентадиенилинденилжелеза [176, 180, 181]. Сэндвичевые производные, являющиеся аналогами ферроцена, получены на основе пенталена и дигидропенталена [182—184], 1-азапенталена [185], изодициклопентадиена [186], дициклопентадиенилнафталина [177], дигидроциклопента[*a*,*h*]нафталина [187], азулена [139, 143, 188, 189], дигидро-*асимм*-индацена [190—192], 1-хлорбицикло[3.2.0]гептена-3 [193]. Описаны многочисленные аналоги ферроцена, содержащие ароматические пятичленные гетероциклы: азаферроцены [194, 195], моно- [196, 197] и дифосфаферроцены [197—199], арсаферроцен [197], *бис*-тиофеноферроцен [200], ферробораны [201, 202]. Опубликован обзор по комплексам переходных металлов с азуленами и родственными лигандами [203].

III. СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНОВ ИЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

Термодинамическое исследование реакции образования ферроцена из металлического железа и газообразного циклопентадиена показало, что процесс может протекать при температуре не выше 310 °С [204].

$$Fe(тв.) + 2C_5H_6(газ) \rightleftarrows Cp_2Fe(газ) + H_2(газ).$$

Синтез ферроцена из циклопентадиена и металлического железа впервые был осуществлен Миллером, Тебботом и Тремайном [205] при 300 °С. Ферроцен образуется в первые 10—15 мин, а затем пассивированное железо необходимо регенерировать, хотя как катализатор других процессов, например синтеза аммиака, оно еще достаточно активно. Регенерацию проводят окислением кислородом или водяным паром при 450 °С до окислов железа с последующим восстановлением водородом [206]. Для уменьшения времени регенерации предложено проводить окисление водяным паром в токе CO_2 при температуре 420—640 °С [207]. Добавление к железу окислов K_2O,

Al_2O_3, Mo_2O_3 (до 10%) повышает выход ферроцена [205]. При пропускании смеси циклопентадиена и окиси углерода над железом при температуре 200—300 °С образуется ферроцен [208]. Описан синтез ферроцена соконденсацией паров железа и циклопентадиена в высоком вакууме на охлажденной до температуры —196 °С подложке [209, 210]:

$$3\,C_5H_6 + Fe \longrightarrow Cp_2Fe + C_5H_8$$

Наряду с ферроценом в продуктах реакции обнаружен циклопентен, мольное соотношение обоих веществ 1 : 1. Предполагают, что образование ферроцена идет через *трис*-(h^4,h^4,h^2-циклопентадиен)железо или через дигидридный комплекс железа [210].

Метод низкотемпературной соконденсации описан также для синтеза алкилферроценов и ферроценофанов [211—214]; в последнем случае в реакцию вводят спиро[2.4]гепта-4,6-диен [213, 214] или фульвены [211].

Для образования высокоактивного мелкодисперсного железа, способного реагировать в атомарном состоянии с циклопентадиеном, предложено использовать электрическую дугу, создаваемую между железными стержнями в инертном растворителе; выход ферроцена составляет примерно 3% [215].

Облучение нейтронами жидких и твердых растворов пентакарбонила железа и циклопентадиена в термической колонне реактора в бензоле приводит к образованию атомов отдачи ^{59}Fe, реагирующих далее с циклопентадиеном с образованием ферроцена, $^{59}FeCp_2$, выход которого зависит от концентрации карбонила [216].

Синтез ферроцена из окислов железа и циклопентадиена проводят в токе водорода при температуре 310—354 °С в присутствии 10%-ного раствора КОН и Cr_2O_3 [217]. Водород при этом можно заменить окисью углерода, а вместо циклопентадиена использовать его димер [218]. Метод применим и для алкилферроценов [218, 219].

Описано взаимодействие циклопентадиена и его гомологов с оксалатом железа при 370—380 °С [99, 220—222]. Было показано, что в этих условиях оксалат железа не реагирует непосредственно с циклопентадиеном, а разлагается сначала до пирофорной окиси железа [223, 224] или до металлического железа [225]. Пирофорная окись железа, применяемая для синтеза ферроцена, получается также при разложении карбоната и карбоксилатов железа [223, 224].

Циклопентадиен может давать ферроцен и при реакции с солями железа. Спектрофотометрически было показано, что такая реакция протекает при комнатной температуре в водных растворах при pH 7—8, эффективная константа устойчивости при pH 8,09 составляет 5,9 [226].

Изучение равновесия реакции отщепления циклопентадиенильных колец от ферроцена в водном растворе показало, что синтез ферроцена из гидроокиси железа и циклопентадиена термодинамически возможен при парциальном давлении циклопентадиена не менее 10^{-4} *атм*; термодинамически ферроцен наиболее устойчив при pH > 5.

$$Cp_2Fe(\text{тв.}) + 2H_2O(\text{ж.}) \rightleftarrows Fe(OH)_2(\text{тв.}) + 2C_5H_6(\text{газ}).$$

Удаление воды должно способствовать синтезу ферроцена, что согласуется с экспериментальными данными [227].

Взаимодействие безводного хлористого железа и паров циклопентадиена протекает в довольно жестких условиях — при температуре 400—500 °С (выход ферроцена составляет 68% в расчете на $FeCl_2$ и 5,2% в расчете на циклопентадиен) [228].

В присутствии органических оснований получение ферроцена из солей железа и циклопентадиена происходит в гораздо более мягких условиях —

при комнатной температуре в течение 6—8 час. — так называемый «аминный» метод синтеза ферроцена [11, 229—231]. Выход ферроцена колеблется от 30 до 90%. Возможность протекания этой реакции обусловлена достаточно высокой кислотностью циклопентадиена ($pK_a \approx 16 \div 20$) [232]. Для ее проведения используют основания с константой основности, большей, чем $1 \cdot 10^{-5}$, такие, как диэтиламин, триэтиламин, пиперидин, диметилформамид, метилпирролидон [11, 23, 33, 34, 40, 94, 229, 231, 233—244]. Основания одновременно являются и растворителями для этой реакции. Иногда реакцию проводят в присутствии четвертичных аммонийных оснований [245, 246]. Метод применим и для получения алкилферроценов [23, 235, 243], а также для синтеза *бис*-(метилинденил)железа [174]. Для синтеза обычно используют галогениды железа — хлористое, реже бромистое; хлорное железо предварительно восстанавливают металлическим железом до двухвалентного. Описано применение сульфата железа [247].

Образование ферроцена из циклопентадиена и хлористого железа происходит также под действием KOH в тетрагидрофуране. Выходы не превышают 12%, но использование в этой реакции межфазного катализатора [18] краун-6 значительно повышает выход: при комнатной температуре в течение часа выход ферроцена составляет 60% [248]. Метод применим и для синтеза алкилферроценов.

Образование ферроцена из циклопентадиена и пентакарбонила железа протекает в жестких условиях — при температуре 250—400 °С. Реакцию проводят в присутствии растворителя в проточном реакторе или в автоклаве при давлении окиси углерода 30—250 *атм* [57, 248—251]. Выход ферроцена колеблется от 6 до 50%.

$$C_5H_6 + Fe(CO)_5 \longrightarrow [CpFe(CO)_2]_2 \longrightarrow Cp_2Fe.$$

В более мягких условиях продуктом реакции является димер $[CpFe(CO)_2]_2$, который при нагревании выше 200 °С в автоклаве или в минеральном масле превращается в ферроцен (выход 63—75%) [252—254].

Изучение процесса термического разложения димера $[CpFe(CO)_2]_2$ методом термогравиметрии показало, что распад протекает через стадию образования при 165 °С тетрамера $[CpFe(CO)]_4$ [255]. Есть сведения о получении ферроцена из циклопентадиена и пентакарбонила железа при 50 °С, однако выходы не указаны [208].

Ферроцен образуется также при фотолизе димера $[CpFe(CO)_2]_2$ в галогенсодержащих углеводородах, промежуточными продуктами являются при этом циклопентадиенилкарбонилжелезогалогениды [256]. Последние при термолизе [257, 258], а также при реакции с циклопентадиенидом натрия [257], циклопентадиенилталлием [259] или с диазоциклопентадиеном [259] или с их производными [260, 261] образуют ферроцен или его соединения.

Взаимодействие пентакарбонила железа с замещенными циклопентадиенами используется для получения 1,1′-дибензил- и 1,1′,3,3′-тетрафенилферроценов [262]. При продолжительном фотолизе $CpFe(CO_2)(\sigma\text{-}CH_2Ph)$ образуется димер циклопентадиенилжелезодикарбонила и с очень низким выходом (~1%) — бензилферроценилкетон [263]. Описана термическая реакция димера $[CpFe(CO)_2]_2$ с фосфорными производными циклопентадиена, ведущая к образованию соответствующих производных ферроцена [264, 265]. Этим же методом были получены фосфа- [266, 267] и арсаферроцены [268].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грин М.* Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972. 456 с.
2. *Rosenblum M.* Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene. N. Y. etc., 1965. Vol. 1.
3. *Birmingham J. M.* — Adv. Organometal. Chem., 1964, vol. 2, p. 365.
4. *Rausch M. D.*, *Birmingham J. M.* — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1965, vol. 125, p. 57.
5. *Bublitz D. E.*, *Rinehart K. L.* — In: Organic reactions. N. Y. etc.: John Willey and Sons, Inc., 1969, vol. 17, с. 1—154.
6. *Johnson J. C.* Metallocene Technology. (Chem. Technol. Rev., N 11), Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973. 222 p.
7. *Fischer A. K.*, *Wilkinson G.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, vol. 2, p. 149.
8. *Reynolds L. T.*, *Wilkinson G.* — Ibid., p. 246.
9. Pat. 2848506 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 2250d.
10. Pat. 3030393 (USA), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 7312e.
11. *Wilkinson G.*, *Cotton F. A.*, *Birmingham J. M.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, vol. 2, p. 95.
12. *Уилкинсон Дж.* — В кн.: Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, сб. 8, с. 64.
13. Pat. 2763700 (USA), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 8806.
14. Pat. 3092647 (USA), 1963; РЖХим, 1965, 10П224П.
15. Pat. 733129 (Gr. Brit.), 1955; C. A., 1956, vol. 50, 7146.
16. Pat. 763047 (Gr. Brit.), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 10588.
17. Pat. 504678 (Ital.,) 1953; Chem. Zbl., 1961, Bd. 132, S. 1069.
18. Pat. 3306917 (USA), 1967; C. A., 1967, vol. 67, 73689.
19. Pat. 785780 (Gr. Brit.), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 11126.
20. *Weinmayr V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3012.
21. Pat. 3122577 (USA), 1964; C. A., 1964, vol. 60, 12057 c.
22. А. с. 236471 (СССР)/Зайцев В. А., Лизина В. Н., Власов С. Г., Егорова А. А. Опубл. в Б. И., 1973, № 7.
23. Pat. 797151 (Gr. Brit.), 1958; C. A., 1959, vol. 53, p. 4297.
24. *Wilkinson G.*, *Rosenblum M.*, *Whiting M. C.*, *Woodward R. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2125.
25. *Riemschneider R.*, *Helm D.* — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 155.
26. *Little W. F.*, *Koestler R. C.*, *Eisenthal R.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1435.
27. *Weinmayr V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
28. *Rausch M.*, *Vogel M.*, *Rosenberg H.* — J. Chem. Educ., 1957, vol. 34, p. 268.
29. *Broadhead G. D.*, *Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1955, p. 367.
30. *Leight T.* — Ibid., 1964, p. 3294.
31. Pat. 2834796 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 16366g.
32. Pat. 1194855 (BRD), 1966; Auszüge aus den Auslegenschriften, 1965, Bd. 11, N 24, S. 1808.
33. Pat. 1341880 (France), 1963; C. A., 1964, vol. 60, 6873a.
34. Pat. 411875 (Schweiz.), 1966; Organometal. Compd., 1967, vol. 10, N 1, p. 10.
35. Pat. 3535356 (USA), 1970; C. A., 1971, vol. 74, p. 53991h.
36. *Liegler K.*, *Froitzheim-Kühlhorn H.*, *Hafner K.* — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 434.
37. *Cordes H.* — Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 1017.
38. *Cordes J. F.* — Ztschr. Naturforsch., 1966, Bd. 21b, S. 746.
39. *Dormond A.*, *Decombe J.* — Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 3673.
40. Pat. 1203265 (BRD), 1966; C. A., 1966, vol. 64, 17641c.
41. *Tsutsui M.*, *Hancock M.*, *Ariyoshi J.*, *Levy M. N.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 5233.
42. Pat. 737109 (Gr. Brit.), 1955; C. A., 1956, vol. 50, 13086c.
43. Pat. 3535355 (USA), 1970; РЖХим, 1971, 15Л127П.
44. *Jolly W. L.* — J. Chem. Educ., 1967, vol. 44, p. 304.
45. *Brown Ch. A.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 3913.
46. Pat. 1177637 (BRD), 1964; Auszüge aus den Patentanmeldungen, 1964, N 37, S. 2933.
47. Pat. 2680756 (USA), 1954; C. A., 1961, vol. 50, 2663f.
48. *Kealy T. J.*, *Pauson P. L.* — Nature, 1951, vol. 168, p. 1039.
49. *Kaplan L.*, *Kester W. L.*, *Katz J. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 5531.
50. Pat. 1078519 (France), 1954; Chem. Zbl., 1956, Bd. 127, 5999.
51. Pat. 1094786 (France), 1955; Chem. Zbl., 1957, Bd. 128, 107819.
52. Pat. 1140411 (France), 1957; Chem. Zbl., 1961, Bd. 132, 17808.
53. Pat. 935467 (BRD), 1955; C. A., 1958, vol. 52, 19109e.
54. *Соколова Е. Б.*, *Шебанова М. П.*, *Жичкина В. А.* — ЖОХ, 1960, т. 30, с. 2040.
55. *Марданов М. А.*, *Велиев К. Г.* — В кн.: Сборник научно-технической информации. Баку: Азерб. ин-т науч.-техн. информ., 1962, вып. 4. Нефтеперерабатывающая и химическая промышленность, с. 49—52; РЖХим, 1963, 17П193.
56. *Агрономов А. Е.*, *Шабаров Ю. С.* Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974. 148 с.

57. *Wilkinson G., Pauson P. L., Cotton F. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 1970.
58. *Barber W. A.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, vol. 4, p. 373.
59. *Reid A. F., Wailes P. C.* — Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 309.
60. *Saito T.* — Chem. Communs, 1971, p. 1422.
61. Pat. 290355 (Austral.), 1969; C. A., 1970, vol. 72, 132939.
62. *Reid A. F., Wailes P. C.* — Inorg. Chem., 1966, vol. 5, p. 1213.
63. *Fischer E. O., Hofmann H. P.* — Chem. Ber., 1959, Bd. 92, S. 482.
64. *Fischer E. O., Stölzle G.* — Ibid., 1961, Bd. 94, S. 2187.
65. *Lerger R., Stucky G.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. 7.
66. Pat. 3028406 (USA), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 9883a.
67. *Issleib K., Brack A.* — Ztschr. Naturforsch., 1956, Bd. 11b, S. 420.
68. *Strohmeier W., Landsfeld H.* — Ibid., 1960, Bd. 15b, S. 332.
69. *Захаркин Л. И., Гавриленко В. В.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3112.
70. *Giannini U., Cesca S.* — Gazz. chim. ital., 1961, vol. 91, p. 597.
71. *Harrison P. G., Richards J. A.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 108, p. 35.
72. *Cotton F. A., Reynolds L. T.* — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 269.
73. Pat. 1343770 (France), 1963; C. A., 1964, vol. 60, 8062h.
74. Pat. 3259642 (USA), 1961.
75. Pat. 1210848 (BRD), 1966; Organometal. Compd., 1966, vol. 8, N 4, p. 1322.
76. *Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1334.
77. *Hunt C. C., Doyle J. R.* — Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 1966, vol. 2, p. 283.
78. *Valcher S.* — Corsi e semin. chim. CNR e FG, 1968, N 12, p. 37; C. A., 1970, vol. 72, 17834.
79. *Valcher S., Alunni E.* — Ric. sci., 1968, vol. 38, p. 527.
80. Pat. 2720165 (BRD), 1979.
81. Pat. 2389636 (France), 1978.
81a. *Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А., Широкий В. М.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 89.
82. *Katz S., Weicher J. F., Voigt A. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 6459.
83. *Wilkinson G., Birmingham J. M.* — Ibid., 1954, vol. 76, p. 6210.
84. *Gubin S. P., Rubezhov A. Z., Winch B. L., Nesmeyanov A. N.* — Tetrahedron Letters, 1964, p. 2881.
85. *Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Дубовицкий В. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1481.
86. *Несмеянов А. Н., Федин Э. И., Петровский П. В.* и др. — ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 659.
87. *Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Лазарева Н. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2482.
88. Pat. 2870180 (USA), 1959; C.A., vol. 53, p. 11407.
89. *Maitlis P. M., Efraty A., Games M. L.* — J. Organometal. Chem., 1964, vol. 2, p. 284.
90. *Rubezhov A. Z., Gubin S. P.* — Adv. Organometal. Chem., 1972, vol. 10, p. 347.
91. *Efraty A.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. 1.
92. Pat. 828965 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1960, vol. 54, 15402.
93. Pat. 1444659 (France), 1966; Bull. Officiel de la Propriete Industrielle, 1966, N 28.
94. Pat. 1093362 (BRD), 1960; Auszüge aus den Patentanmeldungen, 1960, N 47, S. 2999.
95. Pat. 1116225 (BRD), 1962; Auszüge aus den Auslegenschriften, 1961, N 44, S. 3057.
96. Pat. 3217022 (USA), 1965; Organometal. Compd., 1966, vol. 8, N 2, p. 55.
97. Pat. 3285946 (USA), 1966; цит. по [6, p. 175].
98. *Pauson P. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 2187.
99. *Riemschneider R., Nehring R.* — Monatsh. Chem., 1959, Bd. 90, S. 568.
100. *Little W. F., Koestler R. C.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3245.
101. *Benkeser R. A., Bach J. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 890.
102. *Anderson A. G., Jr., Anderson R. G., Hollander G. T.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 131.
103. *McVey S., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1965, p. 4312.
104. *King R. B., Bisnette M. B.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 8, p. 287.
105. *Illuminati G., Ortaggi G.* — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1968, vol. 43, p. 364, 1967; РЖХим, 1969, 7Ж444.
106. *Несмеянов А. Н., Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Головлева Л. Я.* — ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 1070.
107. *Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Вайнберг А. М.* — ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1912.
108. *Köhler F. H., Matsubayashi G.-e.* — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 329.
109. Pat. 869058 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 3516f.
110. *Schmitt G., Özman S.* — Chem.-Ztg, 1976, Bd. 100, S. 143.
111. *Threlkel R. S., Bercaw J. E.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 136, p. 1.
112. Pat. 3010982 (USA), 1961; цит. по [6, p. 194].
113. Pat. 3060215 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 6865.
114. Pat. 3062854 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 9145.
115. А. с. 278693 (СССР)/Зайцев В. А., Кабанов Б. К. Опубл. в Б. И., 1970, № 6.

116. А. с. 280478 (СССР)/Зайцев В. А., Кабанов Б. К., Егорова А. А. и др. Опубл. в Б. И., 1970, № 28.
117. *Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Сиднев А. И., Козлова Т. Н.* — В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов: Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. Тамбов: НИИХимполимер, 1970, вып. 4, с. 123.
118. *Schaaf R. L., Kan P. T., Lenk C. T., Deck E. P.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1986.
119. *Schaaf R. L., Kan P. T., Lenk C. T.* — Ibid., 1961, vol. 26, p. 1790.
120. *Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Варфоломеева Н. А.* и др. — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 1749.
121. *Goldberg S. I., Mayo D. W., Vogel M.* et al. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 824.
122. *Kumada M., Mimura K., Ishikawa M., Shiina K.* — Tetrahedron Letters, 1965, p. 83.
123. *Gleber G., Hallensleben M. L.* — Makromol. Chem., 1967, Bd. 104, S. 77.
124. *Osregby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4604.
125. *Knox G. R., Pauson P. L.* — Ibid., p. 4615.
126. *Рыбинская М. И., Шульпин Г. Б., Корнева Л. М., Погребняк А. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2063.
127. *Christopher R. E., Venenzi L. M.* — Inorg. chim. acta, 1973, vol. 7, p. 219.
128. *Schaaf R. L., Lenk C. T.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 3430.
129. *McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1847.
130. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Корнева Л. М.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2649.
131. *Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 860.
132. *Anderson G. K., Cross R. J., Phillips I. G.* — Chem. Communs, 1978, p. 709.
133. *Köhler F. H., Prossdorf W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 5970.
134. *Kauffmann T., Ennen J., Lhotak H.* et al. — Angew. Chem., 1980, Bd. 92, S. 321.
135. *Christopher R. E., Venanzi L. M.* — Inorg. chim. acta, 1973, vol. 7, p. 489.
136. Pat. 2849470 (USA), 1958; цит. по [6, p. 28].
137. *Richards E., Benson R. E., Lindsay R. V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 5471.
138. Pat. 2912449 (USA), 1959; цит. по [6, p. 76].
139. *Knox G. R., Pauson P. L.* — Proc. Chem. Soc., 1958, p. 289.
140. *Koestler R. C., Little W. F.* — Chem. and Ind., 1958, p. 1589.
141. *Pauson P. L., Knox G. R., Munro J. D., Osgerby J. M.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 37.
142. *Little W. F., Koestler R. C.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3247.
143. *Knox G. R., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4610.
144. *Knox G. R., Munro J. D., Pauson P. L.* et al. — Ibid., p. 4619.
145. *Писарева С. А., Соколова Е. Б., Шебанова М. П.* — Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1964, вып. 46, с. 18.
146. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Чжоу Хэн-цзинь, Писарева С. А.* — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 2693.
147. *Watts W. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 855.
148. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Кудрявцева Г. А., Егорова И. В.* — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 1591.
149. *Couturier S., Gautheron B., Renaut P., Tainturier G.* — Comp. rend., 1977, vol. C284, p. 323.
150. *Couturier S., Gautheron B.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 157, p. C61.
151. *Leblanc J. C., Moise C.* — Ibid., 1976, vol. 120, p. 65.
152. *Barr T. H., Lentzner H. L., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 6001.
153. *Mueller-Westerhoff U. T., Nazzal A., Prössdorf W.* — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 205, p. C21.
154. *Pauson P. L., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1962, p. 3880.
155. *Mueller-Westerhoff U. T.* — Tetrahedron Letters, 1972, p. 4639.
156. *Cassens A., Eilbracht P., Mueller-Westerhoff U. T.* et al. — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 205, p. C17.
157. Pat. 3035075 (USA), 1962; цит. по [6, p. 179].
158. Pat. 3063974 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 11404.
159. Pat. 1052401 (BRD), 1959; C. A., 1961, vol. 55, 18770.
160. *Lüttringhaus A., Kullick W.* — Angew. Chem., 1958, Bd. 70, S. 438.
161. *Reinehart K. L., Jr., Frerichs A. K., Kittle P. A.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4111.
162. Pat. 858134 (Gr. Brit.), 1961; Abridgments of specifications, 1961, vol. 4b, p. 492.
163. *Кошутин В. И.* — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1185.
164. *Lüttringhaus A., Kullick W.* — Makromol. Chem., 1961, Bd. 44/46, S. 669.
165. *Katz T. J., Acton N., Martin G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 2804.
166. *Watts W. E., Lentzner H. L.* — Chem. Communs, 1970, p. 26.
167. *Lentzner H. L., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 4343.
168. *Katz T. J., Acton N., Martin G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 2934.
169. *Brunner H., Lukas R., Woditsch A.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 161, p. C49.
170. *Mueller-Westerhoff U. T., Eilbracht P.* — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 94, p. 9272.
171. *Le Vanda C., Bechgaard K., Cowan D. O.* et al. — Ibid., 1976, vol. 98, p. 3181.
172. *Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И.* — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1524.
173. *Pauson P. L., Wilkinson G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 2024.

174. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Шелудяков В. Д.* — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 3379.
175. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Чжоу Хэн-цзинь.* — Там же, 1963, т. 33, с. 217.
176. *King R. B., Bisnette M. B.* — Inorg. Chem., 1964, vol. 3, p. 796.
177. *Scheider R. S.* — J. Polym. Sci., C, 1970, N 29, p. 27.
178. *Fischer E. O., Seus D.* — Ztschr. Naturforsch., 1953, Bd. 8b, S. 694.
179. *Osiecki J. H., Hoffman C. J., Hollis D. P.* — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 3, p. 107.
180. Pat. 3013040 (USA), 1961; цит. по [6, p. 23].
181. Pat. 3052704 (USA), 1962; Official Gazette, 1962, vol. 782, N 1, p. 218.
182. *Katz T. J., Rosenberg M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 2030.
183. *Katz T. J., Acton N., McGinnis J.* — Ibid., 1972, vol. 94, p. 6205.
184. *Katz T. J., Mrowca J. J.* — Ibid., 1967, vol. 89, p. 1105.
185. *Volz H., Draese R.* — Tetrahedron Letters, 1975, p. 3207.
186. *Riemschneider R.* — Ztschr. Naturforsch., 1962, Bd. 17b, S. 133.
187. *Katz T. J., Slusarek W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 4259.
188. *Churchill M. R., Wormald J.* — Chem. Communs, 1968, p. 1033.
189. *Churchill M. R., Wormald J.* — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 716.
190. *Katz T. J., Schulman J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3169.
191. *Katz T. J., Balogh V., Schulman J.* — Ibid., 1968, vol. 90, p. 734.
192. *Lijima S., Motoyama I., Sano H.* — Chem. Letters, 1979, p. 1349.
193. *Oda M., Breslow R.* — Tetrahedron Letters, 1973, p. 2537.
194. *Bauer K.* — Angew. Chem., 1969, Bd. 81, S. 150.
195. *Efraty A., Jubran N.* — Inorg. chim. acta, 1980, vol. 44, p. L191.
196. *Mathey F., Mitschler A., Weiss R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 3537.
197. *Abel E. W., Clark N., Towers C.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, p. 1552.
198. *De Lauzon G., Mathey F., Simalty M.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 156, p. C33.
199. *De Lauzon G., Deschamps B., Fischer J.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, p. 994.
200. *Volz H., Kowarsch H.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 136, p. C27.
201. *Weiss R., Grimes R. N.* — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 8087.
202. *Weiss R., Grimes R. N.* — Inorg. Chem., 1979, vol. 18, p. 3291.
203. *Churchill M. R.* — In: Progress inorganic chemistry. N. Y., 1970, vol. 11, p. 53; РЖХим, 1973, 22В27.
204. *Turnbull A. G.* — Austral. J. Chem., 1967, vol. 20, p. 2059.
205. *Miller S. A., Tebboth J. A., Tremaine J. F.* — J. Chem. Soc., 1952, p. 632.
206. Pat. 767268 (Gr. Brit.), 1957; C. A., 1957, vol. 51, 13937i.
207. Pat. 2769828 (USA), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 9707g.
208. Pat. 737110 (Gr. Brit.), 1955; C. A., 1956; vol. 50, 13086i.
209. *Timms P. L.* — Chem. Communs, 1969, p. 1033.
210. *Домрачев Г. А., Зиновьев В. Д.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1429.
211. *Tan T.-S., Fletcher J. L., McGlinchey M. J.* — Chem. Communs, 1975, p. 771.
212. *Несмеянов А. Н., Разуваев Г. А., Материкова Р. Б.* и др. — ЖОХ, 1978, т. 48, с. 2132.
213. *Gladysz J. A., Fulcher J. G., Ugolic R. C.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 3388.
214. *Lee Hanlan A. J., Ugolic R. C., Fulcher J. G.* et al. — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 1543.
215. Pat. 3880743 (USA), 1975; Official Gazette, 1975, vol. 933, N 5, p. 2215.
216. *Kanellakopulos-Drossopulos W., Wiles D. R.* — Canad. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 215.
217. Pat. 2898360 (USA), 1959; Chem. Zbl., 1960, Bd. 131, S. 10815.
218. Pat. 764058 (Gr. Brit.), 1956; C. A., 1958, vol. 52, p. 5480b.
219. Pat. 2804468 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, p. 2086d.
220. *Riemschneider R., Grabitz E.-B.* — Monatsch. Chem., 1958, Bd. 89, S. 748.
221. *Riemschneider R., Helm D.* — Ztschr. Naturforsch., 1959, Bd. 14b, S. 811.
222. Pat. 43979 (DDR), 1965; C. A., 1966, vol. 64, p. 17642a.
223. Pat. 2817674 (USA), 1957; цит. по [6, p. 6].
224. Pat. 1086656 (France), 1955; Chem. Zbl., 1958, Bd. 129, S. 560.
225. *Riemschneider R., Helm D.* — Ztschr. Naturforsch., 1961, Bd. 16b, S. 234.
226. *Budesinsky B. W., Svec J.* — Talanta, 1972, vol. 19, p. 87.
227. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1968, т. 183, с. 122.
228. Pat. 3032569 (USA), 1956; C. A., 1962, vol. 57, p. 13807.
229. *Уилкинсон Дж.* — В кн.: Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, сб. 8, с. 67.
230. *Pruett R. L., Morehouse E. D.* — Adv. Chem. Ser., 1959, vol. 23, p. 368.
231. *Малахов В. И., Палицын Н. П., Пискунова Е. М.* — Журн. прикл. химии, 1967, т. 40, с. 2574.
232. *Streitwieser A.* — Tetrahedron Letters, 1960, N 6, p. 23.
233. А. с. 176293 (СССР)/Малахов В. И., Палицын Н. П., Пискунова Е. М. Опубл. в Б. И., 1965, № 22, с. 28.
234. Pat. 3057899 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 3460.
235. Pat. 3071605 (USA), 1963; C. A., 1963, vol. 58, 12602.

236. *Seyferth D., Wilkinson G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4179.
237. *Титов А. И., Лисицына Е. С., Шелетова М. Р.* — ДАН СССР, 1954, т. 130, с. 341.
238. *Witting G., Härle H., Knauss E., Niethammer K.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 951.
239. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Николаева Л. Ф.* — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 332.
240. *Watanabe H., Motoyama I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, vol. 38, p. 853.
241. *Jones K., Lappert M. F.* — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 3, p. 295.
242. *Gelius R., Uhlmann W., Sperling W.* — Ztschr. Chem., 1966, Bd. 6, S. 227.
243. Pat. 986027 (Gr. Brit.), 1965; Abridgments of specifications, 1964, C2, p. 191.
244. Pat. 4057/65 (Jap.), 1965; Derwent Japanese Patent Report, 1965, vol. 4. N 10, p. 5.
245. Pat. 17013 (Isr.). 1963; C. A., 1964, vol. 60, 9314.
246. Pat. 3382268 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 59377.
247. *Sohàr P., Kuszmann J.* — J. Mol. Structure, 1969, vol. 3, p. 359.
248. *Salisôvà M., Alper H.* — Angew. Chem., 1979, Bd. 91, S. 858.
249. Pat. 2791597 (USA), 1957; C. A., 1957, vol. 51, 15560.
250. Pat. 1101418 (BRD), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 10193.
251. Pat. 744450 (Gr. Brit.), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 491.
252. Pat. 2810736 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5480.
253. Pat. 2898359 (USA), 1959; цит. по [6, p. 181].
254. *Piper T. S., Cotton F. A., Wilkinson G.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1955, vol. 1, p. 165.
255. *Braunstein P., Gehand J., Gross M., Lemoine P.* — J. Therm. Anal., 1975, vol. 8, p. 109; РЖХим, 1976, 4В107.
256. *Giannotti C., Merle G.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 105, p. 97.
257. *Eisenstadt A., Scharf G., Fuchs B.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 679.
258. *Захаркин Л. И., Орлова Л. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 209.
259. *Herrman W. A., Huber M.* — Chem. Ber., 1978, Bd. 111, S. 3124.
260. *Freeman M. B., Sneddon L. G., Huffman J. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5194.
261. *Freeman M. B., Sneddon L. G.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 1125.
262. *Hallam B. F., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1956, p. 3030.
263. *Несмеянов А. Н., Ченская Т. Б., Бабахина Г. М., Крицкая И. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1187.
264. *Mathey F., Lampin J.-P.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 128, p. 297.
265. *Charrier C., Mathey F.* — Tetrahedron Letters, 1978, p. 2407.
266. *Mathey F.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 139, p. 77.
267. *Mathey F.* — Ibid., 1978, vol. 154, p. C13.
268. *Thiollet G., Mathey F., Poiblanc R.* — Inorg. chim. acta, 1979, vol. 32, p. L67.

Глава 2

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНОВ [1]

I. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен является объектом многочисленных исследований методами колебательной спектроскопии. Данные о спектре ИК-поглощения Cp_2Fe имеются уже в первых работах, посвященных исследованию химических свойств этого комплекса.

Первое подробное изучение колебательных спектров Cp_2Fe, включающее также измерения его спектра КР, проведено Липпинкотом и Нельсоном [1], которые предложили отнесения для частот основных колебаний молекулы, основанные на сравнении со спектрами других ароматических систем, в первую очередь бензола.

Данные Липпинкота и Нельсона [1] неоднократно пересматривались и уточнялись в последующих исследованиях. Здесь прежде всего следует отметить работы [2—7], в которых были изучены спектры ИК-поглощения и КР кристаллического Cp_2Fe при низких температурах, позволившие получить сведения о картине расщепления полос поглощения низкотемпературной фазы комплекса, что дало возможность выделить в спектре полосы, обусловленные вырожденными колебаниями. Значительную помощь при отнесениях частот основных колебаний Cp_2Fe оказали данные о спектре полностью дейтерированного соединения [1, 4], а также измерения спектров ряда родственных соединений: изоэлектронного иона кобальтоцения [8], рутеноцена [1, 3, 6, 7, 9], осмоцена [6, 7], других металлоценов, особенно тех, где связь М—Ср имеет в значительной мере ионный характер [10—15].

Сравнительный анализ колебательных спектров большого числа циклопентадиенильных комплексов, основанный на сопоставлении параметров спектров циклопентадиенильных комплексов с различным типом связи М—Ср, в целом подтвердил правильность многих отнесений, предложенных Липпинкотом и Нельсоном, изменив лишь некоторые из них [16].

Молекула ферроцена обладает высокой симметрией (D_{5d} в кристалле и D_{5h} в газообразном состоянии), и ее колебательный спектр должен по этой причине отличаться сравнительной простотой.

Нормальные колебания Cp_2Fe распределяются по типам симметрии группы D_{5d} (D_{5h}) следующим образом:

$$\Gamma = 4A_{1g}(A_1') + 2A_{1u}(A_1'') + A_{2g}(A_2') + 4A_{2u}(A_2'') + 5E_{1g}(E_1'') + 6E_{1u}(E_1') + \\ + 6E_{2g}(E_2') + 6E_{2u}(E_2'').$$

Согласно правилам отбора, которые одинаковы для обеих групп симметрии, в спектре КР Cp_2Fe разрешены лишь колебания A_{1g}, E_{1g} и E_{2g} [2], а в спектре ИК-поглощения — колебания A_{2u} и E_{1u}.

Из 34 колебаний молекулы 28 по приближенной форме являются колебаниями Ср-колец, а шесть — колебаниями скелета молекулы, т. е. колебаниями лигандов Ср как целого относительно центрального атома металла.

Поскольку механическое взаимодействие координат разных Ср-колец через атом металла невелико, то колебания лигандов одной и той же формы (синфазные или антифазные относительно центра инверсии, например

---

[1] Эта глава написана доктором химических наук В. Т. Алексаняном.

[2] Дальнейшее изложение для определенности ведется в терминах группы симметрии D_{5d} для модели Cp_2Fe.

Таблица 1. Корреляции колебаний и типов симметрии для иона $C_5H_5^-$ (D_{5h}), фрагмента CpM (C_{5v}) и модели Cp_2M (D_{5d})

Номер колебания	Ион $C_5H_5^-$ (D_{5h})		CpM (C_{5v})		Cp_2M (D_{5d})						Приближенная форма колебания
					Синфазные колебания			Антифазные колебания			
	тип симметрии	правила отбора	тип симметрии	правила отбора	номер колебания	тип симметрии	правила отбора	номер колебания	тип симметрии	правила отбора	
ν_1	A'_1	КР	A_1	ИК, КР	ν_1	A_{1g}	КР	ν_8	A_{2u}	ИК	ν_{CH}
ν_2	A'_1	КР	A_1	ИК, КР	ν_2	A_{1g}	КР	ν_9	A_{2u}	ИК	ν_{CC}
ν_3	A''_2	ИК	A_1	ИК, КР	ν_3	A_{1g}	КР	ν_{10}	A_{2u}	ИК	ρ_{CH}
ν_4	—	—	A_1	ИК, КР	ν_4	A_{1g}	КР	ν_{11}	A_{2u}	ИК	ν_{M-L}
ν_5	A'_2	Колебание не активно	A_2	Колебание не активно	ν_5	A_{2g}	Колебание не активно	ν_6	A_{1u}	Колебание не активно	β_{CH}
								ν_7	A_{1u}	То же	Крутильное колебание
ν_6	E'_1	ИК	E_1	ИК, КР	ν_{12}	E_{1g}	КР	ν_{17}	E_{1u}	ИК	ν_{CH}
ν_7	E'_1	ИК	E_1	ИК, КР	ν_{13}	E_{1g}	КР	ν_{18}	E_{1u}	ИК	ν_{CC}
ν_8	E'_1	ИК	E_1	ИК, КР	ν_{14}	E_{1g}	КР	ν_{19}	E_{1u}	ИК	β_{CH}
ν_9	E''_1	КР	E_1	ИК, КР	ν_{15}	E_{1g}	КР	ν_{20}	E_{1u}	ИК	ρ_{CH}
ν_{10}	—	—	E_1	ИК, КР	ν_{16}	E_{1g}	КР	ν_{21}	E_{1u}	ИК	ν_{M-L}
								ν_{22}	E_{1u}	ИК	δ_{CpMCp}
ν_{11}	E'_2	КР	E_2	КР	ν_{23}	E_{2g}	КР	ν_{29}	E_{2u}	Колебание не активно	ν_{CH}
ν_{12}	E'_2	КР	E_2	КР	ν_{24}	E_{2g}	КР	ν_{30}	E_{2u}	То же	ν_{CC}
ν_{13}	E'_2	КР	E_2	КР	ν_{25}	E_{2g}	КР	ν_{31}	E_{2u}	»	β_{CH}
ν_{14}	E'_2	КР	E_2	КР	ν_{26}	E_{2g}	КР	ν_{32}	E_{2u}	»	γ_{CCC}
ν_{15}	E''_2	Колебание не активно	E_2	КР	ν_{27}	E_{2g}	КР	ν_{33}	E_{2u}	»	ρ_{CH}
ν_{16}	E''_2	То же	E_2	КР	ν_{28}	E_{2g}	КР	ν_{34}	E_{2u}	»	χ_{CCC}

Таблица 2. Частоты основных колебаний ферроцена

Номер колебания	Тип симметрии	Правила отбора	Приближенная форма колебания	Частота колебаний, $см^{-1}$		
				[1]	[8]	[6, 7, 16]
ν_1	A_{1g}	КР	ν_{CH}	3099	3112	3109
ν_2	A_{1g}	КР	ν_{CC}	1108	1106	1096
ν_3	A_{1g}	КР	ρ_{CH}	(804)	815	814
ν_4	A_{1g}	КР	ν_{M-L}	303	311	309
ν_5	A_{2g}	КР	β_{CH}	1257	—	1255
ν_6	A_{1u}	Колебание не активно	β_{CH}	(1200)	—	—
ν_7	A_{1u}	То же	Крутильное колебание	—	—	—
ν_8	A_{2u}	КР	ν_{CH}	3085	3098	3100
ν_9	A_{2u}	КР	ν_{CC}	1108	1107	1110
ν_{10}	A_{2u}	КР	ρ_{CH}	811	818	815
ν_{11}	A_{2u}	КР	ν_{M-L}	478	477	476
ν_{12}	E_{1g}	КР	ν_{CH}	3085	3089	3100
ν_{13}	E_{1g}	КР	ν_{CC}	1408	1414	1410

Таблица 2 (продолжение)

Номер колебания	Тип симметрии	Правила отбора	Приближенная форма колебания	Частота колебаний, $см^{-1}$		
				[1]	[8]	[6, 7, 16]
ν_{14}	E_{1g}	КР	β_{CH}	1010	1001	1000
ν_{15}	E_{1g}	КР	ρ_{CH}	(800)	815	846
ν_{16}	E_{1g}	КР	ν_{M-L}	388	393	389
ν_{17}	E_{1u}	ИК	ν_{CH}	3075	3098	3081
ν_{18}	E_{1u}	ИК	ν_{CC}	1411	1414	1411
ν_{19}	E_{1u}	ИК	β_{CH}	1002	1006	1005
ν_{20}	E_{1u}	ИК	ρ_{CH}	834	840	844
ν_{21}	E_{1u}	ИК	ν_{M-L}	492	490	494
ν_{22}	E_{1u}	ИК	δ_{CpMCp}	170	179	—
ν_{23}	E_{2g}	КР	ν_{CH}	3085	3103	3088
ν_{24}	E_{2g}	КР	ν_{CC}	1560	1358	1356
ν_{25}	E_{2g}	КР	β_{CH}	1178	1197	1058
ν_{26}	E_{2g}	КР	γ_{CCC}	(900)	—	900
ν_{27}	E_{2g}	КР	ρ_{CH}	1050	1062	—
ν_{28}	E_{2g}	КР	χ_{CCC}	(500)	600	597
ν_{29}	E_{2u}	Колебание не активно	ν_{CH}	(3100)	—	3104
ν_{30}	E_{2u}	То же	ν_{CC}	(1560)	—	1357
ν_{31}	E_{2u}	»	β_{CH}	(1170)	—	1058
ν_{32}	E_{2u}	»	γ_{CCC}	(900)	—	902
ν_{33}	E_{2u}	»	ρ_{CH}	(1050)	—	—
ν_{34}	E_{2u}	»	χ_{CCC}	(500)	—	569

колебания типов симметрии A_{1g} и A_{2u}, E_{1g} и E_{1u} и другие) не должны существенно различаться по частоте. По этой причине спектры ИК-поглощения и КР ферроцена, несмотря на действие альтернативного запрета, должны обнаруживать сходство в положении полос.

При рассмотрении спектра колебаний Ср-лиганда в Cp_2Fe полезно сопоставить его с данными о колебаниях свободного иона $C_5H_5^-$ [13]. Последний обладает симметрией D_{5h}, и многие колебания этого иона запрещены и в ИК-, и в КР-спектрах либо в одном из них. Координация Ср-лиганда приводит к нарушениям правил отбора для свободного иона, притом тем большим, чем больше возмущающее действие атома металла. Непосредственное сопоставление спектров ковалентных комплексов Cp_2M (в том числе Cp_2Fe) со спектрами иона $C_5H_5^-$ Ср-комплексов с преимущественно ионной связью Ср—М [16] позволило проверить справедливость отнесений колебаний Ср-лиганда, предложенных в работе [1].

Корреляции колебаний и типов симметрии иона $C_5H_5^-$ (D_{5h}), фрагмента CpM (C_{5v}) и модели Cp_2M приведены в табл. 1.

Приближенные формы скелетных колебаний Cp_2Fe показаны на рис. 1. Четыре колебания — ν_4 (A_{1g}), ν_{11} (A_{2u}), ν_{16} (E_{1g}) и ν_{21} (E_{1u}) — по форме являются валентными, поскольку сопровождаются изменением расстояний М—С. При этом колебания ν_4 и ν_{16} часто именуют собственно валентными колебаниями, хотя это и неправильно, а колебания ν_{16} и ν_{21} — качательными (tilting vibrations). Колебание ν_{22} (E_{1u}) является по форме деформационным, а колебание ν_7 (A_{1u}) — крутильным.

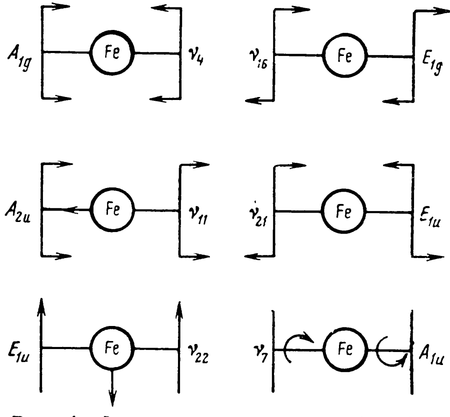


Рис. 1. Формы скелетных колебаний Cp_2Fe

В табл. 2 приведены отнесения частот основных колебаний Cp_2Fe, предложенные в работах [1, 6—8, 16]. Эти данные требуют некоторых пояснений.

Поскольку многие колебания Cp_2Fe запрещены правилами отбора в спектрах ИК-поглощения и КР, то отнесения частот этих колебаний были первоначально даны на основе сравнения с другими сходными молекулярными системами [1]. Большинство этих отнесений были подтверждены последующими более тщательными исследованиями спектра Cp_2Fe при низких температурах. Из-за низкой позиционной симметрии молекулы Cp_2Fe в решетке кристалла (C_1 или C_i) правила отбора менее жесткие, в спектрах кристаллов многие колебания разрешены и их удается идентифицировать.

Первоначально Липпинкот и Нельсон отнесли слабую линию КР Cp_2Fe при 1350 $см^{-1}$ к составному тону, а к колебаниям кольца ν_{30} отнесли слабые ИК-полосы в области ~1560 *см*$^{-1}$ [1]. Последующие исследования, особенно измерения спектров КР ряда металлоценов (в том числе и Cp_2Fe), показали, что линия ~1350 *см*$^{-1}$ принадлежит основному тону, а именно ν_{24}. Соответствующее антифазное колебание ν_{30} было обнаружено в ИК-спектрах низкотемпературной фазовой модификации Cp_2Fe и других металлоценов Cp_2M [6, 7].

В спектре КР ферроцена имеется слабая линия при 1191 *см*$^{-1}$ [1, 3], которая отнесена к колебанию ν_{25}, но, как показали измерения спектров растворов и расплава [17], эта линия оказалась поляризованной и поэтому была интерпретирована как обертон неплоского колебания Cp-кольца ($2\nu_{28}$, $2\nu_{34}$), усиленный за счет резонанса Ферми с колебанием ν_2, проявляющимся в спектре КР ферроцена в виде очень сильной линии.

Большинство авторов вслед за Липпинкотом и Нельсоном [1] относят полосы, наблюдаемые в спектрах Cp_2Fe в области ~1050 *см*$^{-1}$, к неплоским колебаниям ρ_{CH} Cp-кольца (ν_{27}, ν_{33}, см. табл. 1 и 2). Однако анализ спектров других циклопентадиенильных комплексов, особенно ионносвязанных циклопентадиенильных соединений, приводит к иному выводу. В спектрах КР последних линия ~1050 *см*$^{-1}$ одна из наиболее сильных и отнесена к разрешенному для C_5H_5-иона колебанию ν_{13} (E'_2). Поэтому это же отнесение сделано и для соответствующих полос Cp_2Fe [16].

Спектр колебаний Cp-лиганда в Cp_2Fe практически не отличается по набору частот от спектров Cp-лиганда в других циклопентадиенильных соединениях, например ионного типа. Так, ИК-спектры циклопентадиенидов щелочных металлов имеют полосы примерно при тех же значениях частот, что и Cp_2Fe. Существенные сдвиги испытывают лишь полосы неплоских деформационных колебаний, расположенные в области ~800 *см*$^{-1}$. Замечено, что значения частот колебаний этого рода закономерно снижаются по мере увеличения ионного характера связи M—Cp [18]. Однако распределение интенсивности в спектре Cp-лиганда существенно зависит от характера связи M—Cp [19], что связано с возмущающим действием металла. Все эти особенности, с одной стороны, позволяют легко устанавливать наличие Cp-лиганда в комплексе и, с другой стороны, делать выводы о характере связи M—Cp [19].

В низкочастотной области спектра Cp_2Fe расположены полосы скелетных колебаний комплекса. В спектре КР выделяется интенсивная линия

симметричного валентного колебания металл—лиганд ν_4 при 309 *см*$^{-1}$. Полоса соответствующего по форме антифазного колебания ν_{11} в ИК-спектре находится при 478 *см*$^{-1}$. К качательным колебаниям ν_{16} и ν_{21} относятся линия КР средней интенсивности при 389 *см*$^{-1}$ и ИК-полоса при 492 *см*$^{-1}$ соответственно. В табл. 3 приведены значения силовых постоянных K_{M-L} для Cp_2Fe и других металлоценов, вычисленные в приближении точечных масс ($M_{C_5H_5}$ = =65). Обращает на себя внимание увеличение K_{M-L} в ряду Cp_2Fe—Cp_2Ru—Cp_2Os, а также при переходе от Cp_2Fe к изоэлектронному Cp_2Co^+.

Таблица 3. Частота скелетных колебаний в спектрах и значения силовых постоянных комплексов Cp_2M [8, 11, 17, 18]

Комплекс	ν_4	ν_{11}	ν_{16}	ν_{21}	ν_{22}	$K_{M-L}\cdot 10^6$, *см*$^{-2}$
Cp_2Fe	309	476	389	494	179	4,89
Cp_2Ru	320	385	402	446	168	5,17
Cp_2Os	349	353	419	424	163	5,86
Cp_2Co^+	315	495	386	455	172	5,25
Cp_2Co	—	355	—	464	—	—
Cp_2Ni	258	355	210	?	—	3,16
Cp_2Cr	274	408	375	435	—	3,67

Слабая полоса около 170 *см*$^{-1}$ в ИК-спектре Cp_2Fe отнесена к деформационному колебанию ν_{22}. Наконец, на основании анализа данных измерений длинноволнового ИК-спектра Cp_2Fe при низких температурах предложено отнесение слабой полосы при 44 *см*$^{-1}$ к крутильному колебанию ν_6 [20]. Низкое значение частоты этого колебания согласуется с имеющимися данными, свидетельствующими о том, что барьер поворота двух Ср-колец друг относительно друга невелик и лежит, согласно [5, 20—24], между 0 и 2,3 *эв*. Данных о значениях ν_6 в других металлоценах практически нет. Так, согласно данным [25], столь же низко значение ν_6 у хромоцена в основном электронном состоянии — 25 *см*$^{-1}$.

При введении в Ср-кольцо заместителей его спектр видоизменяется. Сняты ИК-спектры большого числа различных производных ферроцена. Были найдены закономерности, позволяющие устанавливать наличие в Ср-кольце заместителей, а также, в благоприятных случаях, определять их расположение.

Так, исследование ИК-спектров производных ферроцена [26—29] привело к установлению правила «9—10 *мкм*», подтвержденного на примерах производных ферроцена и других металлоценов [30—34]. Оказалось, что характерные полосы Ср-кольца при ~1000 и ~1100 *см*$^{-1}$ сдвигаются при введении заместителей. Вместо полосы ~1000 *см*$^{-1}$ появляются одна—две полосы в области 1020—1060 *см*$^{-1}$. Наблюдаются изменения спектра и в области 1400—1500 *см*$^{-1}$ [35, 36].

Есть также попытки найти закономерности, позволяющие различать 1,2- и 1,3-дизамещенные циклопентадиенильные кольца в производных ферроцена [37]. Полезность этих данных при установлении структуры производных ферроцена несомненна.

II. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СОЛЕЙ ФЕРРОЦЕНИЯ

По сравнению с ферроценом и его производными колебательные спектры солей ферроцения, Cp_2Fe^+, изучены значительно хуже. До недавнего времени были известны лишь спектры ИК-поглощения, которые были получены

для ряда солей Cp_2Fe^+ [38—44], а также солей некоторых производных [45, 46]. В последние годы измерены также спектры КР некоторых соединений этого класса, пока в низкочастотной области [46—48].

Катион ферроцения имеет строение, аналогичное исходному ферроцену (см., например, [46]) с симметрией D_{5d} или D_{5h}, и, следовательно, такое же распределение нормальных колебаний по типам симметрии групп D_{5d} и D_{5h}, как и Cp_2Fe.

Таблица 4. Частоты колебаний Ср-лиганда в ИК-спектрах поглощения солей Cp_2Fe^+ [41]

Симметрия колебания	Номер колебания	Приближенная форма колебания	Частоты, $см^{-1}$	
			соли ферроцения [41]	ферроцен
A_{2u}	ν_8	ν_{CH}	3100—3108	3103
	ν_9	ν_{CC}	1110—1116	1106
	ν_{10}	ρ_{CH}	779—786	811
	ν_{11}	Валентное колебание M—L	405—423	478
E_{1u}	ν_{17}	ν_{CH}	3100—3108	3085
	ν_{18}	ν_{CC}	1412—1421	1411
	ν_{19}	β_{CH}	1001—1017	1002
	ν_{20}	ρ_{CH}	841—860	834 (844, 854)
	ν_{21}	Качательное колебание M—L	490—501	492
E_{2u}	ν_{31}	β_{CH}	1046—1054 *	1050
	ν_{32}	γ_{CCC}	874—886	880

* Эта полоса отнесена к ν_{33} (E_{2u}) [41].

Анализ колебательного спектра Ср-лиганда по данным спектров ИК-поглощения солей Cp_2Fe^+ произведен в работах [38, 41, 43]. Оказалось, что значения частот колебаний Ср-лиганда в катионе Cp_2Fe^+ примерно такие же, что и в Cp_2Fe (табл. 4). Следовательно, при рассмотрении этих данных можно воспользоваться некоторыми результатами, полученными для Cp_2Fe. Так, полосу в области ~1050 $см^{-1}$ правильнее отнести к колебаниям β_{CH} (ν_{25}, ν_{31}), а не к колебаниям ρ_{CH} (ν_{27}, ν_{33}), как это предполагается в работе [41]. Частоты активных в КР колебаний Ср-лиганда неизвестны, так как спектр КР в области >600 $см^{-1}$ не получен из-за сильного поглощения [3].

Данные о скелетных колебаниях комплекса Cp_2Fe^+ полнее; здесь имеются и измерения спектров КР.

К активным в ИК-спектре колебаниям ν_{11} и ν_{21} отнесены [41] относительно слабые полосы в области 400—500 $см^{-1}$ (см. табл. 4). Дугган и Хендриксон [46] обращают внимание на значительное снижение значения частоты ν_{11} в Cp_2Fe^+ по сравнению с Cp_2Fe, что плохо согласуется со слабосвязывающим характером орбитали e_{2g}, замечая при этом, что частота синфазного аналога этого колебания, ν_4, в спектрах КР солей Cp_2Fe^+ практически такая же, что в Cp_2Fe, и лежит примерно при 300 $см^{-1}$.

Линия качательного колебания ν_{16} в спектрах КР солей Cp_2Fe^+ достоверно не идентифицирована. Этому колебанию приписывают одну из очень слабых линий в области 400 $см^{-1}$ [47].

[3] Для возбуждения спектра КР была использована линия 6328 Å He—Ne-лазера [46—48].

В спектрах КР солей Cp_2Fe^+, полученных при очень низких температурах, обнаружена сильная линия около 200 *см*$^{-1}$, отнесенная к чисто электронному переходу [47, 48] (см. ниже).

III. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Обширные исследования электронных спектров поглощения ферроцена выполнены в различных условиях: в растворах, в том числе замороженных [40, 49—63], в матрицах благородных газов и метана [61], в кристаллическом состоянии [52, 54, 63—67] и в парах [49].

Дополнительная информация о числе и природе электронных переходов получена также при исследовании спектров магнитного кругового дихроизма в области 15 000—50 000 *см*$^{-1}$ [59, 68, 69].

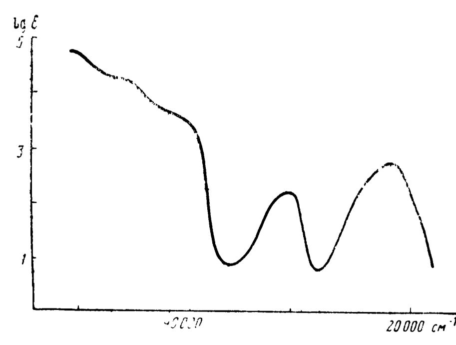


Рис. 2. Спектр поглощения раствора Cp_2Fe в изопентане [52]

В спектрах растворов выделяются четыре полосы поглощения (рис. 2), которые наблюдаются и в спектрах замещенных ферроценов. Более детальное исследование ферроцена (измерения спектров паров и в матрицах благородных газов) обнаруживает ряд новых черт. Так, в длинноволновой области спектра найдены [49] два очень слабых поглощения с минимумами при 14 000 и 16 500 *см*$^{-1}$, ряд дополнительных переходов обнаружен также и в коротковолновой области спектра (18 000—50 000 *см*$^{-1}$). Всего, согласно данным [49], в области 14 000—50 000 *см*$^{-1}$ присутствуют полосы 11 электронных переходов. Кроме того, методом магнитного кругового дихроизма найдены еще три полосы поглощения в этой же области спектра [69].

Сравнительно мало информации, полезной для интерпретации электронного спектра, получено из измерений спектров поглощения кристаллического ферроцена. Наиболее хорошо изученная длинноволновая область спектра не обнаруживает колебательной структуры. При измерении спектров монокристаллов [54] полосы показывают наличие слабого дихроизма. В то же время в спектре паров ряд полос обнаруживает колебательную структуру с участием колебания ν_4 и др. (табл. 5). Колебательная структура найдена также для некоторых полос в матричных спектрах [61].

Имеющиеся в литературе данные о способности ферроцена к люминесценции противоречивы. Согласно Скотту и Бэккеру, ферроцен имеет слабую

Таблица 5. Колебательная структура полос *IV*a и *V* в спектре поглощения монокристалла Cp_2Fe при 4,2 К [52, 66]

ν, *см*$^{-1}$	Δν, *см*$^{-1}$	ν, *см*$^{-1}$	Δν, *см*$^{-1}$	ν, *см*$^{-1}$	Δν, *см*$^{-1}$	ν, *см*$^{-1}$	Δν, *см*$^{-1}$
Полоса *IV*a				Полоса *V*			
19 870±20		21 510±10	270	29 590±20		30 950±20	260
20 120±10	250	21 770±10	260	29 860±20	270	31 210±20	260
20 400±10	280	22 050±10	280	30 150±20	290	31 500±20	290
20 670±10	270	22 330±10	280	30 450±20	300	31 760±20	260
20 970±10	300	22 640±10	310	30 690±20	240	32 020±20	260
21 240±10	270						

фосфоресценцию в области 20 000 $см^{-1}$ [51]. Этот результат был подвергнут сомнению [49], однако фосфоресценция Cp_2Fe была все же подтверждена при измерениях в матрицах благородных газов при низких температурах и при облучении светом с длиной волны 3000 Å [61].

Сводка результатов исследования электронных спектров ферроцена дана в табл. 6. Рассмотрим эти данные немного подробнее.

Таблица 6. Электронные спектры поглощения ферроцена

Полоса	Максимумы поглощения ($см^{-1}$) и интенсивности ε (в скобках) по данным различных авторов				
	[49]		[52]	[51]	[69] *
	в растворе	в газовой фазе			
I	14 000 (0,2)	—	—	—	—
II	16 500 (0,4)	—	—	—	—
III	18 900 (7,0)	—	18 900 (~ 7)	20 000	—
*IV*a	22 700 (102)	22 700 (~ 100)	21 800 (36)	25 000	4660
*IV*b			24 000 (72)		4260
*V*a	30 800 (579)	30 800 (< 100)	30 800 (49)	29 000	3350
*V*b					3060
*V*c					2886
VI	37 700 (1600)	37 700 (2000)	37 700 (1600)	35 000	2653
VII	41 600 (3500)	40 506 (?) (2000)	41 700 (3500)	40 500	2405
VIII		41 005 (?) (4520)			
IX	—	42 181 (0,0) (2800)	—	—	2204
X	—	46 933 (0,0) (9070)	—	—	2135
XI	—	49 661 (?)	—	—	—
XII	49 400 (51 400)	50 890 (0,0) (32 700)	50 000 (51 000)	50 000	1994
XIII	—	53 078 (0,0) (26 000)	—	—	—

* Максимумы даны в Å.

Полосы *I* и *II* зарегистрированы лишь при измерении спектров концентрированных растворов Cp_2Fe [49].

Наличие двух электронных переходов в области полосы *IV*, установленное в работе [52], было впоследствии подтверждено измерениями спектров магнитного кругового дихроизма [69]. Эти же измерения показывают [69], что в области полосы *V* на самом деле имеется три различных электронных перехода, а полосы *X* и *XI*, скорее всего, представляют собой один электронный переход. Такой же вывод сделан относительно полос *VII* и *VIII* [69].

Данные табл. 6 показывают, что электронный спектр поглощения ферроцена и его интерпретация представляют собой трудную задачу, решенную пока лишь частично.

При анализе электронного спектра ферроцена в литературе исходят из следующих положений: а) при электронном возбуждении последовательность одноэлектронных уровней в молекуле сохраняется; б) при отнесении переходов с преимущественно $3d$—$3d$-характером пользуются аргументами теории поля лигандов; в) привлекаются данные о сдвигах полос поглощения при введении в Cp-кольцо заместителей различной электронной природы, что позволяет выделить в спектре Cp_2Fe полосы, обусловленные переходами с внутримолекулярным переносом заряда (от лиганда к металлу и наоборот); г) привлекаются данные теоретических расчетов энергий переходов на низшие возбужденные состояния молекулы.

Отметим, что последние расчеты дают противоречивые результаты об энергиях возбуждения Cp_2Fe и пока мало чем способствовали выявлению природы наблюдаемых электронных переходов.

Квантовохимические расчеты, как полуэмпирические [70—75], так и выполненные неэмпирическими методами [76—78], сходятся в том, что верхние занятые орбитали (a_{1g}, e_{2g}) и нижняя свободная орбиталь (e^*_{1g}) ферроцена имеют преимущественно d-характер. Единой точки зрения о порядке двух верхних занятых орбиталей в литературе нет. Согласно данным измерений фотоэлектронных спектров ферроцена $E_{a_{1g}} < E_{e_{2g}}$ [79, 80]. Анализ электронных спектров поглощения дает обратный порядок этих орбиталей, хотя аргументы, на которых основан этот вывод, не являются все же бесспорными. Рассмотрим имеющиеся данные о природе переходов в электронном спектре Cp_2Fe, приняв порядок орбиталей $e_{2g} < a_{1g} < e^*_{1g}$ [52].

Для одноэлектронных переходов с участием этих орбиталей имеются следующие возможности:

$$\ldots e^4_{2g}a^2_{1g} \longrightarrow \ldots e^4_{2g}a^1_{1g}e^{*1}_{1g}; \quad \text{состояния } ^3E_{1g},\ ^1E_{1g};$$

$$\ldots e^4_{2g}a^2_{1g} \longrightarrow \ldots e^3_{2g}a^2_{1g}e^{*1}_{1g}; \quad \text{состояния } ^3E_{1g},\ ^3E_{2g},\ ^1E_{1g},\ ^1E_{2g}.$$

Эти переходы запрещены по симметрии, а для переходов на возбужденные триплетные состояния имеется дополнительный запрет по спину. Измеренный спектр в длинноволновой части хорошо согласуется с запрещенным характером этих переходов — полосы имеют небольшую интенсивность (см. табл. 6).

Армстронг и сотр. [49] относят и полосы *I—III* к синглет-триплетным переходам. Ближайшие коротковолновые полосы относят к соответствующим синглет-синглетным переходам с участием уровней e_{2g}, a_{1g} и e^*_{1g}. Предложены [52] отнесения для этих переходов с учетом данных вычислений в рамках теории поля лигандов в сравнении с соответствующими результа-

Таблица 7. Частоты длинноволновых синглет-синглетных переходов в электронных спектрах поглощения ферроцена и родственных комплексов

Электронный переход	Cp_2Fe	Cp_2Ru	Cp_2Co^+
$^1A_{1g} \rightarrow a^1E_{1g}$	21 800	29 500	24 300
$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$	24 000	32 500	26 400
$^1A_{1g} \rightarrow b^1E_{1g}$	30 800	36 600	33 300

тами для изоэлектронных Cp_2Ru и Cp_2Co^+ (табл. 7). Для полосы *V* в литературе имеется и иное толкование; ее относят [81, 82] к переходу типа металл—лиганд на основании поведения этой полосы при замещении атомов водорода Ср-кольца электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. Нильсен и сотр. [69] к $3d$—$3d$-переходу относят лишь одну из найденных ими компонент полосы *V*.

Высокая интенсивность полосы *XII* позволяет с полным основанием отнести ее к разрешенному переходу (с переносом заряда лиганд—металл, $e_{1u} \rightarrow e^*_{1g}$, верхнее состояние A_{2u} или E_{1u}) [49, 52, 61, 69]. Для остальных полос в спектре Cp_2Fe нет отнесений.

Таким образом, совокупность имеющихся данных позволяет считать надежными лишь отнесения длинноволновых полос в электронном спектре ферроцена к запрещенным переходам типа $3d$—$3d$, хотя более детальные их отнесения нельзя считать окончательными.

IV. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНИЯ

Исследованиям электронных спектров солей ферроцения посвящено значительное число работ. Выполнены измерения спектров растворов, в том числе замороженных при температуре 77 К [52, 68, 83—87]. Получены также спектры ряда солей Cp_2Fe^+ при температуре 4,2 К [46, 52, 86, 88].

Таблица 8. Электронный спектр Cp_2Fe^+ в 10 *М* водном растворе LiCl [52]

Полоса	ν_{max}, *см*$^{-1}$	ε_{max}	Отнесение
I	16 200	450	$^3E_{2g} \rightarrow {}^2E_{1u}$
II *	17 700	250	3*d*—3*d*
III *	19 100	190	
IV *	21 400	150	
V *	26 300	350	
VI	35 300	9 700	Переходы с переносом заряда
VII	39 900	16 000	
VIII	50 500	14 000	

* Полосы *II—V* проявляются в виде перегибов на кривой поглощения.

В спектре поглощения Cp_2Fe^+ в области до 50 000 *см*$^{-1}$, согласно данным [52], имеется восемь полос поглощения (табл. 8), многие из которых проявляют себя в виде перегибов на кривой поглощения (рис. 3). В спектрах кристаллов, измеренных при низких температурах, хорошо проявляется колебательная структура длинноволновой полосы *I*, для которой произведен детальный анализ [46, 87].

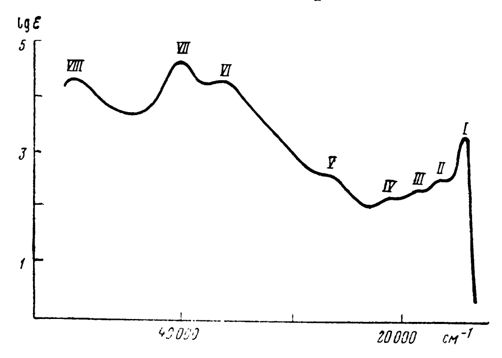


Рис. 3. Спектр поглощения раствора Cp_2Fe^+ в 0,01 *М* $HClO_4$ [52]

Верхние занятые орбитали в ионе Cp_2Fe^+ те же, что и в Cp_2Fe: a_{1g} и e_{2g}. Порядок этих орбиталей практически однозначно следует из данных измерений магнитной восприимчивости солей Cp_2Fe^+. Измеренные значения $\mu_{эф}$ (2,34 μB для иодида [89] и 2,26 μB для пикрата [90]) значительно выше чисто спинового значения для одного неспаренного электрона (1,73 μB). Аналогичные результаты получены для ряда солей Cp_2Fe^+ [91]. Вывод об орбитальном вырождении основного электронного состояния следует из данных измерений спектров ЭПР [86, 92—97] и спектров ЯМР широких линий [98].

Из этих данных заключают, что катион Cp_2Fe^+ имеет электронную конфигурацию ... $a_{1g}^2 e_{2g}^3$, $^2E_{2g}$. Основное состояние Cp_2Fe^+ расщеплено из-за спин-орбитального взаимодействия и возмущений в кристаллических полях более низкой симметрии, чем D_5, на два крамерсовских дублета: $^2E_{3/2g}$ и $^2E_{5/2g}$ [46, 88, 94]. Величина расщепления $\Delta E = 2\,(\xi^2 + \delta^2)^{1/2}$, где ξ — константа спин-орбитального взаимодействия, а δ — параметр возмущения кристаллическим полем [94], варьирует в довольно широких пределах и лежит, согласно [96, 99], в интервале 610—860 *см*$^{-1}$. В литературе имеются различные оценки для величины параметра δ [87, 90, 99, 100].

Таблица 9. Типы длинноволновых переходов в спектрах солей Cp_2Fe^+

Одноэлектронный переход	Характер перехода	Спектральный переход (приведены лишь разрешенные по спину переходы)
$\ldots a_{1g}^2e_{2g}^3 \to \ldots a_{1g}^1e_{2g}^4$	$3d$—$3d$	$^2E_{2g} \to {}^2A_{1g}$
$\ldots a_{1g}^2e_{2g}^3 \to \ldots a_{1g}^1e_{2g}^3e_{1g}^{*1}$	$3d$—$3d$	$^2E_{2g} \to {}^2E_{1g}$ $^2E_{2g} — {}^2E_{2g}$
$\ldots a_{1g}^2e_{2g}^3 \to \ldots a_{1g}^2e_{2g}^2e_{1g}^{*1}$	$3d$—$3d$	$^2E_{2g} \to {}^2E_{1g}$ $^2E_{2g} \to {}^2E_{2g}$ $^2E_{2g} \to {}^2A_{1g}$ $^2E_{2g} \to {}^2A_{2g}$
$\ldots e_{1u}^4a_{1g}^2e_{2g}^3 \to e_{1u}^3a_{1g}^2e_{2g}^4$	Перенос заряда L → M	$^2E_{2g} \to {}^2E_{1u}$

В табл. 9 приведены различные типы возбуждения иона Cp_2Fe^+.

Первые три одноэлектронных перехода с участием орбиталей a_{1g}, e_{2g} и e_{1g}^* являются $3d$—$3d$-переходами, поскольку эти орбитали, как уже отмечалось выше, являются почти чистыми АО металла.

Четвертый одноэлектронный переход представляет собой перенос заряда от лиганда к металлу, так как орбиталь e_{1u} является, как показывают многочисленные расчеты, главным образом орбиталью лиганда [70, 75—78].

Переходы $\ldots a_{1g}^2e_{2g}^3 \to \ldots a_{1g}^1e_{2g}^4$ $(^2E_{2g} \to {}^2A_{1g})$ характеризует, если пренебречь энергией электронной релаксации, разность энергий высших занятых орбиталей a_{1g} и e_{2g}. Согласно данным о фотоэлектронных спектрах разность $\Delta E_{a_{1g}, e_{2g}}$ составляет 2800—3000 *см*$^{-1}$ [79, 80, 95]. Из измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости получены как высокие (2315 *см*$^{-1}$ [99]), так и низкие оценки для $\Delta E_{a_{1g}, e_{2g}}$ (350—500 *см*$^{-1}$ [86, 90]).

Наконец, в спектрах КР солей ферроцения, полученных при $\sim$60 К, была найдена очень сильная линия около 200 *см*$^{-1}$, которая проявляла все особенности, присущие линиям электронных переходов [47, 48]. В частности, оказалось, что ее ширина резко зависит от температуры: при повышении температуры линия размывалась и сливалась с фоном. На этом основании, учитывая, что в этой области спектра нет линий КР, обусловленных колебаниями иона Cp_2Fe^+ или анионов, обнаруженная линия была отнесена к чисто электронному переходу $^2E_{2g} \to {}^2A_{1g}$ (см. также [94]).

Теоретические расчеты дают высокие значения для величины $\Delta E_{e_{2g}, a_{1g}}$, например 2,05 *эв* [70, 97], 2,72 *эв* [83].

Анализ электронного спектра солей Cp_2Fe^+ проведен в ряде работ. Наиболее подробно изучена наиболее длинноволновая полоса *I*. Первоначально эту полосу и последующие слабые полосы отнесли к запрещенным $3d$—$3d$-переходам [84]. В последующих работах это отнесение было подвергнуто сомнению. Оказалось, что молекулярный коэффициент поглощения полосы *I* примерно на порядок больше по сравнению с типичными значениями для переходов такого типа. Положение полосы *I* в спектре обнаруживает четкую зависимость от природы заместителя в Ср-кольце: донорные заместители смещают эту полосу в длинноволновую сторону, акцепторные заместители — в коротковолновую [85]. Отсюда Принс заключил, что в электронном переходе, ответственном за полосу 16 200 *см*$^{-1}$, по крайней мере одно из участвующих состояний тесно связано с лигандом. В то же время отсутствие полос Ср-лиганда в рассматриваемой области спектра показывает, что переход сопровождается переносом заряда, и поэтому полоса *I* отнесена Принсом к переходу $^2E_{2g} \to {}^2E_{1u}$, что получило подтверждение в последующих исследованиях [46, 52, 68, 88].

Верхнее состояние в этом переходе $^2E_{1u}$, так же как и основное состояние, расщеплено на два крамерсовских дублета. Соответственно в спектрах кристаллов солей Cp_2Fe, исследованных при температуре 4,2 К, найдено две серии полос, отвечающих двум разным переходам (0, 0). Так, переходы (0, 0) найдены для $Cp_2Fe^+PF_6^-$ при 15 966 и 15 833 *см*$^{-1}$, а для $Cp_2Fe^+(CCl_3COO)^- \cdot (CCl_3COOH)_2$ — при 15 552 и 15 731 *см*$^{-1}$ [88]. Величина расщепления верхнего состояния обнаруживает зависимость от природы аниона. Позднее при исследовании солей $Cp_2Fe^+X^-$ ($X^-=BF_6^-$, BF_4^-), а также ряда солей замещенных ферроцениев при 4,2 К было обнаружено [46], что структура поглощения более сложна. Было найдено более двух систем переходов, хотя к определенным выводам о причине усложнения авторы прийти не смогли.

Положение полос *II—V* и их интенсивность примерно одинаковы в спектрах солей Cp_2Fe^+, и, кроме того, эти полосы не чувствительны к природе заместителя в Ср-кольце. Эти полосы отнесены к $3d$—$3d$-переходам [52]. Согласно вычислениям, проведенным в рамках теории поля лигандов, верхними состояниями в переходах, соответствующих полосам *II—V*, являются последовательно $a^2E_{1g} < {}^2E_{2g} < b^2E_{1g} < {}^2A_{1g}$.

Полосы *VI*, *VII* и *VIII* с силой осциллятора перехода $f > 0{,}1$ относят к разрешенным переходам с переносом заряда [52].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lippincott E. R., Nelson R. D.* — Spectrochim. acta, 1958, Bd. 10, S. 307.
2. *Long T. V., Huege F. R.* — Chem. Communs, 1968, p. 1239.
3. *Bodenheimer J. S., Low W.* — Spectrochim. acta, 1973, Bd. A29, S. 1733.
4. *Hyams I. J.* — Ibid., p. 839.
5. *Hyams I. J., Ron A.* — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3027.
6. *Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Алексанян В. Т., Лубович А. А.* — Журн. структур. химии, 1973, т. 14, с. 826.
7. *Kimel'fel'd Ya. M., Smirnova E. M., Aleksanyan V. T.* — J. Mol. Structure, 1973, vol. 19, p. 239.
8. *Hartley D., Ware M. I.* — J. Chem. Soc. A, 1969, p. 138.
9. *Adams D. M., Fernando W. S.* — J. Chem. Soc. D, 1972, p. 2507.
10. *Lippincott E. R., Xavier J., Steele D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 2262.
11. *Aleksanyan V. T., Lokshin B. V., Borisov G. K.* et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 124, p. 293.
12. *Aleksanyan V. T., Garbusova I. A., Gavrilenko V. V., Zakharkin L. I.* — Ibid., 1977, vol. 129, p. 139.
13. *Fritz H. P., Schäfer L.* — Chem. Ber., 1964, Bd. 97, S. 1829.
14. *Aleksanyan V. T., Borisov G. K., Devyatych G. G.* et al. — J. Raman Spectr., 1974, vol. 2, p. 345.
15. *Aleksanyan V. T., Borisov G. K., Garbusova I. A., Devyatych G. G.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 131, p. 251.
16. *Aleksanyan V. T., Lokshin B. V.* — Ibid., p. 113.
17. *Lokshin B. V., Aleksanyan V. T., Rusach E. B.* — Ibid., 1975, vol. 86, p. 253.
18. *Fritz H. P.* — Adv. Organometal. Chem., 1964, vol. 1, p. 239.
19. *Алексанян В. Т., Локшин Б. В.* Колебательные спектры и строение π-комплексов переходных элементов. М.: ВИНИТИ, 1976. (Итоги науки и техники).
20. *Rocquet F., Berreby L., Marsault J. P.* — Spectrochim. acta, 1973, Bd. 29A, S. 1101.
21. *Seibold E. A., Sutton L. E.* — J. Chem. Phys., 1955, vol. 23, p. 1967.
22. *Haaland A., Nilsson J. E.* — Acta chem. scand., 1968, vol. 22, p. 2653.
23. *Holm C. H., Ibers J. A.* — J. Chem. Phys., 1959, vol. 30, p. 885.
24. *Mulay L. N., Attalla A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 702.
25. *Haley L. V., Parameswaran T., Koningstein J. A., Aleksanyan V. T.* — Chem. Phys. Letters, 1976, vol. 42, p. 13.
26. *Несмеянов А. Н., Казицына Л. А., Локшин Б. В., Крицкая И. И.* — ДАН СССР, 1957, т. 117, с. 433.
27. *Несмеянов А. Н., Казицына Л. А., Локшин Б. В., Вильчевская В. Д.* — Там же, 1959, т. 125, с. 1037.
28. *Rinchart K. L., Motz J. K. L., Moon S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2749.
29. *Rinchart K. L., Cerby R. I.* — Ibid., p. 3920.
30. *Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H.* — Ibid., 1960, vol. 82, p. 76.
31. *Reimschneider R., Kossahu H. G.* — Ztschr. Naturforsch., 1959, Bd. 14b, S. 348.
32. *Kosikowski J., Maginn R. E., Klove M. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 2995.

33. *Calderazzo F., Rebande R., Frioli R.* — Chimica e Industria (Milano), 1960, vol. 42, p. 59.
34. *Reimschneider R., Goering O., Krieger M.* — Monatsh. Chem., 1960, Bd. 91, S. 307.
35. *Казицына Л. А., Локшин Б. В., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1959, т. 127, с. 333.
36. *Schlögl K., Peterlik M.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1328.
37. *Дворянцева Г. Г.* Дис. . . . канд. хим. наук. М.: ИХПС АН СССР, 1965.
38. *Fritz H. P., Schneider R.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 1171.
39. *Wilkinson G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2125.
40. *Brand J. C. D., Suedden W.* — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, p. 894.
41. *Pavlik I., Klikorka J.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1965, vol. 30, p. 664.
42. *Fritz H. P., Schäfer L.* — Ztschr. Naturforsch., 1964, Bd. 19b, S. 169.
43. *Sohar P., Kuszmann J.* — Magy. kém. folyóirat, 1969, vol. 75, p. 427.
44. *Sohar P., Kuszmann J.* — J. Mol. Structure, 1969, vol. 3, p. 359.
45. *Bailey R. T., Lippincott E. R.* — Spectrochim. acta, 1965, Bd. 21, S. 389.
46. *Duggan M. D., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 955.
47. *Gächter B. F., Koningstein J. A., Aleksanyan V. T.* — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 4628.
48. *Gächter B. F., Jakubinek G., Schneider-Poppe B. E., Koningstein J. A.* — Chem. Phys. Letters, 1974, vol. 28, p. 160.
49. *Armstrong A. T., Smith F., Elder E., McGlinn S. P.* — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 4321.
50. *Scott D. R., Becker R. S.* — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 4, p. 409.
51. *Scott D. R., Becker R. S.* — J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, p. 516.
52. *Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Gray H. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 3603.
53. *Chien J. C. W.* — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 2477.
54. *Kuroda H.* — J. Mol. Spectr., 1969, vol. 30, p. 355.
55. *Lundquist R. T., Cais M.* — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 1167.
56. *Pavlik L., Klikorka J.* — Ztschr. Chem., 1965, Bd. 5, S. 345.
57. *Грандберг К. И., Губин С. П., Перевалова Э. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 543.
58. *Яворский Б. М., Кочеткова Н. С., Заславская Г. Б., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1963, т. 149, с. 111.
59. *Nielson D., Boone D., Eyring H.* — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 511.
60. *Gubin S. P., Rubezhov A. Z., Winch B. L., Nesmeyanov A. N.* — Tetrahedron Letters, 1964, p. 288.
61. *Smith J. J., Meyer B.* — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 5436.
62. *Несмеянов А. Н., Яворский Б. М., Кочеткова Н. С.* и др. — ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 123.
63. *Заславская Г. Б.* Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1966.
64. *Yamada S., Nakahara A., Tsuchida R.* — J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, p. 1610.
65. *Winter W. K., Curmitte B., Whitcomb S. E.* — Spectrochim. acta, 1959, Bd. 12, S. 1058.
66. *Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Smith J. H., Gray H. B.* — Chem. Phys. Letters, 1970, vol. 6, p. 499.
67. *Stephenson P. B., Winterrowd W. E.* — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 3308.
68. *Falk H.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 411.
69. *Nielson D., Farmer M., Eyring H.* — J. Phys. Chem., 1976, vol. 80, p. 717.
70. *Dyatkina M. E., Klimenko N. M., Rosenberg E. L.* — Revs Pure and Appl. Chem., 1974, vol. 38, p. 391.
71. *Dahl J. P., Ballhausen C. J.* — Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fis. medd., 1961, Bd. 33, S. 22; C. A., 1964, vol. 61, p. 1379.
72. *Baerends E. J., Ros P.* — Chem. Phys. Letters, 1973, vol. 23, p. 391.
73. *Kirscher R. F., Loew G. H., Mueller-Westerhoff U. T.* — Theoret. chim. acta, 1976, vol. 41, p. 1.
74. *Armstrong A. T., Carroll D. G., McGlinn S. P.* — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 1104.
75. *Rösch N., Johuson K. H.* — Chem. Phys. Letters, 1974, vol. 24, p. 179.
76. *Coutiere M.-M., Demuynck J., Veillard A.* — Theoret. chim. acta, 1972, vol. 27, p. 281.
77. *Rohmer M. M., Veillard A., Wood M. H.* — Chem. Phys. Letters, 1974, vol. 29, p. 466.
78. *Bagus P. S., Walgren U. I., Almlof J.* — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 2324.
79. *Rabalais J. W., Werme L. O., Bergmark T.* et al. — Ibid., 1972, vol. 57, p. 1185.
80. *Evans S., Green M. L. H., Jewitt B.* — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II, 1972, vol. 68, p. 1847.
81. *Заславская Н. П., Яворский Б. М., Кочеткова Н. С., Гамбарян Н. П.* — ДАН СССР, 1968, т. 179, с. 589.
82. *Несмеянов А. Н., Яворский Б. М., Кочеткова Н. С.* и др. — Там же, 1974, т. 219, с. 361.
83. *Levy D. A., Orgel L. E.* — Mol. Phys., 1961, vol. 4, p. 93.
84. *Scott D. B., Becker R. S.* — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 3207.
85. *Prins R.* — Chem. Communs, 1970, p. 280.
86. *Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Gray H. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 3233.

87. *Rowe M. D., McCaffery A. J.* — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3786.
88. *Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Duggan D. M., Gray H. B.* — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 4666.
89. *Engelmann F.* — Ztschr. Naturforsch., 1953, Bd. 8b, S. 775.
90. *Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2125.
91. *Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Gray H. B.* — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 1559.
92. *Prins R., Kortbeck A. G. T. G.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 33, p. C33.
93. *Horsfield A., Wasserman A.* — J. Chem. Soc. A., 1970, p. 3202.
94. *Anderson S. E., Rai R.* — J. Chem. Phys., 1973, vol. 2, p. 216.
95. *Little J. L., Welcker P. S., Loy N. J., Todd L. J.* — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 63.
96. *Prins R.* — Mol. Phys., 1970, vol. 19, p. 603.
97. *Maki A. H., Berry T. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 4437.
98. *Fritz H. P., Keller H. J., Schwarzhans K. E.* — J. Organometal. Chem., 1966, vol. 6, p. 652.
99. *Prins R., Reinders F. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 4929.
100. *Morrison W. H., Krogsrud S., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 1998.

Глава 3

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДОВ ПЯТИЧЛЕННЫХ КОЛЕЦ В ФЕРРОЦЕНАХ

ВВЕДЕНИЕ

В данной главе описаны реакции замещения водорода в ферроценовом ядре независимо от их механизма.

Замещение водорода в ферроцене при действии электрофильных реагентов происходит в мягких условиях (значительно легче, чем в бензоле). В зависимости от количества реагента и других условий реакции образуются моно- или дизамещенные производные ферроцена или их смесь (реже получаются полизамещенные ферроцены, как, например, при алкилировании ферроцена по Фриделю—Крафтсу).

Классические реакции электрофильного замещения — нитрование и галогенирование — неизвестны для ферроцена и его производных. Нитрующие и галогенирующие реагенты окисляют железо в ферроценовом ядре, а образующийся катион инертен в реакциях электрофильного замещения.

Соли ферроцения вступают в реакцию с солями арилдиазониев и с жидкой синильной кислотой с замещением водорода ферроценового ядра. Показано, что арилирование ферроцена протекает через стадию окисления ферроцена в ферроцений. Арилирование ферроценов по аналогии с арилированием в бензольном ряду считается гомолитической реакцией.

Влияние заместителей в Cp-кольце на замещение других водородов ферроценильной группы при электрофильных реакциях аналогично влиянию в бензольном ряду: электроноакцепторные заместители затрудняют реакции электрофильного замещения, а электронодонорные заместители облегчают эти реакции. Однако граница между электронодонорными и электроноакцепторными заместителями иная, чем в бензольном ряду. Это обусловлено большей, чем у бензола, нуклеофильностью ферроцена, а также различиями в роли таутомерного и индуктивного эффектов заместителей в ферроценовом и бензольном ядрах. Правила ориентации при электрофильном замещении еще недостаточно изучены, но они, по-видимому, менее четки, чем в бензольном ряду.

Ниже описаны реакции замещения водорода Cp-колец в ферроценах — дейтерирование, ацилирование и формилирование, алкилирование, реакции конденсации, цианирование и другие реакции. Механизм реакций электрофильного замещения водорода в ферроценовом ряду обсуждается в разделах «Дейтерирование» и «Ацилирование и формилирование», поскольку при исследовании именно этих реакций были получены сведения, касающиеся механизма реакции. Однако следует отметить, что эти данные весьма скудны и не позволяют решить основного вопроса, возникающего при изучении механизма электрофильного замещения: какой из двух типов нуклеофильных центров молекулы ферроцена — атом углерода или железа — является местом первоначальной атаки электрофильной частицы.

Сведения о механизме электрофильного замещения ртути, связанной с ферроценильной группой, изложены в гл. 14.

I. АЦИЛИРОВАНИЕ И ФОРМИЛИРОВАНИЕ

Ацилирование ферроцена и его производных осуществлено многими ацилирующими реагентами. В данном разделе рассматривается также циклизация ω-ферроценилкарбоновых кислот (внутримолекулярное ацилирование),

формилирование ферроцена и реакции, родственные ацилированию (реакции в присутствии $AlCl_3$ с фенилизоцианатом, галогенидами фосфора и др.).

В качестве катализатора при ацилировании ферроцена наиболее часто применяется хлористый алюминий. Он катализирует также ряд других превращений ферроценового ядра. Так, при действии на ферроцен хлорангидридов карбоновых кислот, имеющих электроноакцепторные заместители (например, хлорангидриды терефталевой, *п*-нитробензойной и хлоруксусной кислот), происходит окисление ферроцена, а ацилферроцен образуется с небольшим выходом или не получается совсем. Кроме того, хлористый алюминий катализирует реакции с разрывом связи железо—кольцо (замена циклопентадиенильного кольца на ареновое, обмен циклопентадиенильными кольцами между ферроценом и алкилферроценом, частичная деструкция ферроценового ядра). Эти реакции изложены в гл. 5.

А. Ацилирование ферроцена

Исследование реакций замещения водородов Ср-колец в ферроцене началось с ацилирования. Оно было осуществлено сразу после открытия ферроцена [1] и дало толчок для изучения ферроцена как ароматической системы.

При ацилировании ферроцена получаются моно- или диацилферроцены в зависимости от соотношения реагентов, характера взятого катализатора и его количества.

а. Моноацилирование ферроцена

Моноацилферроцены получаются при ацилировании ферроцена галогенангидридами или ангидридами карбоновых кислот в присутствии хлористого алюминия при эквимольном соотношении реагентов. Однако наряду с монокетоном всегда образуется дикетон.

Fe $\xrightarrow[AlCl_3]{RCOX}$ Fe —CR ‖ O

Если хлористый алюминий взят в избытке, то образуется только дикетон даже при эквимольных количествах ферроцена и галогенангидрида. Розенблюм и Сантер [2] считают, что при избытке хлористого алюминия ферроцен протонируется (см. гл. 4) выделяющимся хлористым водородом и осаждается в виде комплекса с хлористым алюминием, который не ацилируется:

$$C_{10}H_{10}Fe + AlCl_3 + HCl \longrightarrow (C_{10}H_{11}Fe)^+(AlCl_4)^-.$$

Моноацилирование ферроцена лучше проводить в присутствии более мягких, чем хлористый алюминий, катализаторов (хлорное олово, фосфорная кислота).

Моноацетилферроцен получается при действии на ферроцен силикоангидрида уксусной кислоты и четыреххлористого олова [3]:

$$4(C_5H_5)_2Fe + Si(OCOMe)_4 \xrightarrow{SnCl_4} 4C_5H_5FeC_5H_4COMe + Si(OH)_4.$$

Методика аналогична разработанной Юрьевым с сотр. [4] для ацилирования пятичленных гетероциклов. Уксусный ангидрид ацетилирует ферроцен до моноацетилферроцена в присутствии фосфорной кислоты [5, 6], трехфтористого бора [7—9] или $MgBr_2 \cdot Et_2O$ [9а].

Моноацетилферроцен [1]. В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 20 *г* (0,11 моля) ферроцена, 5 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и 150 *мл* уксусного ангидрида. Реакционную смесь перемешивают в течение 10 мин. при 100 °С, затем выливают на лед

---

[1] Измененная методика из работы [5].

и оставляют на ночь. Добавляют насыщенный раствор соды (до прекращения выделения осадка из раствора). Осадок отфильтровывают и обрабатывают в ступке небольшими порциями концентрированной соляной кислоты, пока почти весь осадок не перейдет в раствор, затем быстро фильтруют через шоттовский фильтр. Полученный раствор сразу же разбавляют 4—6-кратным объемом ледяной воды. Выпавший в осадок ацетилферроцен отфильтровывают, промывают водой и сушат сначала на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5, перекристаллизовывают из *н*-гептана. Выход ацетилферроцена составляет 70—75%. Т. пл. 85—86 °С.

Очистку ацетилферроцена растворением в концентрированной соляной кислоте можно заменить хроматографированием на Al_2O_3. Непрореагировавший ферроцен вымывают петролейным эфиром, ацетилферроцен — смесью бензола с эфиром (1 : 1).

Описано моноацилирование ферроцена ацилхлоридами в присутствии $Mo(CO)_6$ как катализатора [10].

$$(C_5H_5)_2Fe + RCOCl \xrightarrow{Mo(CO)_6} C_5H_5FeC_5H_4COR.$$

R = Me, *i*-Pr, *cyclo*-C_6H_{11}, Ph, 1-адамантил.

Моноацилирование ферроцена осуществлено на многих примерах. Это основной метод синтеза ацилферроценов, являющихся исходными веществами для приготовления разнообразных производных ферроцена.

Диферроценилкетон по Фриделю—Крафтсу получается с довольно низким выходом [11—13], но если хлорангидрид ферроценкарбоновой кислоты не выделять, а использовать смесь FcCOOH и $(COCl)_2$, то выход диферроценилкетона значительно повышается [14].

При взаимодействии ферроцена и ангидридов двухосновных кислот или моногалогенангидридов моноэфиров этих кислот получаются ферроценилкетонокислоты.

$$(C_5H_5)_2Fe + \begin{array}{l} CH_2{-}CO \\ | \qquad\quad\ \ O \\ CH_2{-}CO \end{array} \xrightarrow{AlCl_3} C_5H_5FeC_5H_4CO(CH_2)_2COOH.$$

При действии на ферроцен хлорангидридов кислот, имеющих электроноакцепторные заместители, в присутствии хлористого алюминия происходит окисление ферроцена до ферроцения, а ацилферроцен образуется с небольшим выходом [15—17] или не получается совсем [16, 18].

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow[AlCl_3]{RCOCl} (C_5H_5)_2Fe^+ \xrightarrow{H_2O,\ Zn} \underset{37—64\%}{(C_5H_5)_2Fe.}$$

R = *p*-$NO_2C_6H_4$, Cl_3C, Cl_2CH, $ClCH_2$, *p*-$ClCOC_6H_4$, EtOOC.

В присутствии BF_3 или $SnCl_4$ ферроцен окисляется в меньшей степени, но и не ацилируется этими хлорангидридами [15—18].

При взаимодействии ферроцена и хлорангидридов хлоруксусных кислот в присутствии $AlCl_3$ происходит частичная замена хлора на водород. Так, в случае хлорацетилхлорида наряду с хлорацетилферроценом образуется ацетилферроцен, а в случае дихлорацетилхлорида получается дихлор- и монохлорацетилферроцен. Реакция ферроцена с трихлорацетилхлоридом приводит лишь к дихлорацетилферроцену [15]:

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow[AlCl_3]{Cl_3CCOCl} Cl_2CHCOC_5H_4FeC_5H_5.$$

Реакции моноацилирования ферроцена очень многочисленны. Они сведены в табл. 1.

б. Диацилирование ферроцена

Диацилирование ферроцена осуществляется галогенангидридами или ангидридами карбоновых кислот в присутствии хлористого алюминия[2] при

[2] Описано на единичных примерах применение в качестве катализаторов BF_3 [8] и $ZnCl_2$ [75, 160]. При ацилировании ферроцена хлорангидридом триметилуксусной кислоты в качестве катализатора использована соль железа $[Me_3CCOO]_3Fe$ [160].

соотношении реагентов 1 : 2 : 2 или 1 : 3 : 3. Обычно реакция проводится в хлористом метилене или в сероуглероде, получающиеся диацилферроцены имеют гетероаннулярную структуру.

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow[AlCl_3]{2RCOCl} (RCOC_5H_4)Fe(C_5H_4COR)$$

Ацилированием ферроцена по Фриделю—Крафтсу синтезированы разнообразные гетероаннулярные диацилферроцены. При ацилировании ферроцена производными двухосновных карбоновых кислот получены соответствующие гетероаннулярные кетокислоты I.

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow[AlCl_3]{(CH_2)_n(CO)_2O} [HOOC(CH_2)_nCOC_5H_4]Fe[C_5H_4CO(CH_2)_nCOOH] \quad \text{I}$$

Гомоаннулярные изомеры образуются в незначительном количестве. Они выделены из продуктов реакции в немногих случаях — при диацетилировании [161—163] и дибензоилировании [125] ферроцена в присутствии $AlCl_3$. Кроме того, гомоаннулярный изомер был получен в небольшом количестве при взаимодействии ангидрида пропионовой кислоты и ферроцена в присутствии фосфорной кислоты (при синтезе монопропионилферроцена [53]). Гетеро- или гомоаннулярное расположение двух ацильных групп устанавливается на основании ИК-спектров [3].

Из двух возможных гомоаннулярных диацетилферроценов — продуктов ацетилирования ферроцена — хроматографически выделен только один — 1,2-изомер. Структура 1,2-диацетилферроцена доказана [161] окислением его гипохлоритом натрия в ферроцендикарбоновую кислоту (II), которая при обработке N,N-дициклогексилкарбодиимидом превращается в ангидрид III.

$$[1,2\text{-}(CH_3CO)_2C_5H_3]Fe(C_5H_5) \longrightarrow [1,2\text{-}(HOOC)_2C_5H_3]Fe(C_5H_5)\ (\text{II}) \longrightarrow [1,2\text{-}C_5H_3(CO)_2O]Fe(C_5H_5)\ (\text{III})$$

Образование при ацетилировании 1,3-диацилферроценов нельзя совсем исключить, хотя они и не выделены, поскольку на ряде примеров показано, что при хроматографировании 1,3-изомер отделяется значительно труднее от 1,1′-изомера, чем 1,2-изомер.

Триацетилферроцены при ацилировании по Фриделю—Крафтсу не получаются [168]. Даже при ацетилировании 1,2-диацетилферроцена не удалось ввести третью ацетильную группу [162]. Однако в одном из патентов [169] описано получение тетраацетилферроцена при ацилировании ферроцена уксусным ангидридом, взятым в огромном избытке, при высокой температуре в присутствии трифторуксусной кислоты.

Реакции диацилирования ферроцена различными ацилирующими реагентами приведены в табл. 2.

---

[3] На основании рентгеноструктурных исследований [164—167] установлено, что в кристаллах гетероаннулярных диацилферроценов ацильные группы занимают положения 1, 2′.

Таблица 1. Моноацилирование ферроцена

$(C_5H_5)_2Fe + RCOX \rightarrow C_5H_5FeC_5H_4COR$

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Производные предельных алифатических кислот					
MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COMe	85—95	[2, 7, 19—27]
	CS_2	$AlCl_3$	-COMe	25	[28]
	$CHCl_3$	$AlCl_3$	-COMe	47	[7, 29]
	CH_2Cl_2	BF_3	-COMe	58	[30]
	n-C_7H_{16}	$Mo(CO)_6$	-COMe	76	[10]
$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COMe	70	[31, 32]
	$CHCl_3$	BF_3	-COMe	73	[7]
	CH_2Cl_2	BF_3	-COMe	88	[8, 9, 33]
	MeCOOEt (или $C_2H_4Cl_2$)	BF_3	-COMe	90	[8]
	$(MeCO)_2O$	BF_3	-COMe	—	[34]
	$(MeCO)_2O$	H_3PO_4	-COMe	73	[5, 6, 35—41]
	$(MeCO)_2O$	HF	-COMe	83	[42—45]
	C_6H_6, Et_2O	$MgBr_2$	-COMe	70	[9a]
$2MeCOOH \cdot BF_3$	MeCOOH	—	-COMe	—	[46]
$(MeCOO)_4Si$	C_6H_6	$SnCl_4$	-COMe	—	[3]
CD_3COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCD_3$	—	[47]
$ClCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2Cl$	37	[15, 48, 49]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$[(C_5H_5)_2Fe]^+$	—	[18]
$Cl_2CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCHCl_2$	11	[15]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$[(C_5H_5)_2Fe]^+$	—	[18]
Cl_3CCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCHCl_2$	25	[15]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$[(C_5H_5)_2Fe]^+$	—	[18]
$(CF_3CO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCF_3$	63	[15, 17, 50, 51]
EtCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COEt	48	[52]
$(EtCO)_2O$	$(EtCO)_2O$	H_3PO_4	-COEt	48	[53]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COEt	53	[54, 55]
	$C_2H_4Cl_2$ (или MeCOOEt)	BF_3	-COEt	—	[8]
$ClCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH{=}CH_2$	85	[56, 57]

	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2Cl$	36	[49]
$BrCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2Br$	—	[49]
$(C_2F_5CO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_2F_5$	30	[17, 50, 51]
$Me_3SiCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2SiMe_3$	76	[58—62]
$Cl_2(Me)SiCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3/HCl$	$[FcCOCH_2CH_2Si(Me)O]_n \cdot$ $\cdot Si(Me)(OH)CH_2CH_2Fc$	—	[58, 62]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3/POCl_3$	$-COCH_2CH_2Si(Me)Cl_2$	—	[59, 61]
n-PrCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COPr-n	90	[23, 63]
n-C_3F_7COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_3F_7$-n	50	[17, 50]
	CH_2Cl_2	$AlBr_3$	$-COC_3F_7$-n	25	[50]
$(n$-$C_3F_7CO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_3F_7$-n	52	[17, 50, 51]
$Me_3Si(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3SiMe_3$	83	[59—61]
i-PrCOCl	Et_2O	$Al/AlCl_3$	-COPr-i	—	[64—66]
	n-C_7H_{16}	$Mo(CO)_6$	-COPr-i	41	[10]
$CH_2CH_2CH_2CO$ |———O—|	CS_2	$Al/AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3$-1,2	7	[67]
$Me(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3Me$	55	[68]
$ClCH_2(CH_2)_3COCl$	—	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3CH_2Cl$	—	[69]
$F_2CH(CF_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CF_2)_3CHF_2$	25	[17, 50]
$[EtCH(Me)CO]_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	-COCH(Me)Et	—	[70]
i-$PrCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2Pr$-i	56	[55, 71]
$ClCH_2C(Me)_2COCl$	Et_2O	$AlCl_3$	$-COC(Me)_2CH_2Cl$	—	[72]
t-BuCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COBu-t	64	[73, 74]
	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	-COBu-t	50	[75—77]
	Et_2O, Bu_2O	$Al/AlCl_3$	-COBu-t	—	[64]
	HF	HF	-COBu-t	—	[75]
$(t$-$BuCO)_2O$	—	$AlCl_3$	-COBu-t	—	[75]
$Me(CH_2)_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_4Me$	88	[23]
i-$Pr(CH_2)_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_2Pr$-i	67	[55]
$Et_2CHCOCl$	HF	HF	$-COCHEt_2$	—	[78]
t-$BuCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2Bu$-t	68	[79, 80]
$F_2CH(CF_2)_5COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CF_2)_5CHF_2$	26	[50]
$Me(CH_2)_6COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_6Me$	91	[23]
$CF_3(CF_2)_6COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CF_2)_6CF_3$	29	[50]

* Аномальные продукты реакции иногда написаны полностью.

Таблица 1 (продолжение)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Et_3CCOCl	HF	HF	$-COCEt_3$	—	[78]
i-$PrCH(Bu)COCl$	HF	HF	$-COCH(Bu)Pr$-*i*	—	[78]
$MeCO(CH_2)_5COCl$	—	—	$-CO(CH_2)_5COMe$	—	[81]
$Me(CH_2)_8COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_8Me$	84	[23]
t-$BuCO(CH_2)_4COCl$	—	—	$-CO(CH_2)_4COBu$-*t*	—	[81]
$Me(CH_2)_{10}COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_{10}Me$	79	[23]
$Me(CH_2)_{14}COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_{14}Me$	46	[20]
$CH_2{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COEt$	19	[56]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2$-1,1′	60	[56, 56a, 82]
$MeCH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH{=}CHMe$; $-COCH_2CHClMe$	88; 6	[56, 83, 84]
$CH_2{=}C(Me)COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COPr$-*i*	33	[56]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH(Me)CH_2$-1,1′	54	[56, 82]
$Me_2C{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH{=}CMe_2$	82	[84, 85]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2C(Cl)Me_2$	5	[84]
i-$PrCH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH{=}CHPr$-*i*; $-CO(CH_2)_2CMe_2OH$; $-COCH_2CH{=}CMe_2$; $-COCH_2CH(Cl)Pr$-*i*	— — — —	[71]
t-$BuCH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH{=}CHBu$-*t*	—	[79, 86]
Производные ароматических кислот					
$PhCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COPh$	85	[12, 18, 21, 40, 87]
	CS_2	$AlCl_3$	$-COPh$	67	[88]
	n-C_7H_{16}	$Mo(CO)_6$	$-COPh$	73	[10]
	C_6H_6, Et_2O	$MgBr_2$	$-COPh$	50	[9a]
C_6D_5COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_6D_5$	—	[89]
m(*p*)-BrC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$ (или $ZnCl_2$, BF_3, $SnCl_4$, $H_4P_2O_7$)	$-COC_6H_4Br$-*m* (*p*)	—	[90]
o(*m*,*p*)-ClC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_6H_4Cl$-*o* (*m*, *p*)	8	[90, 91]

$m(p)$-FC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COC_6H_4F-$m(p)$	—	[18, 90]
C_6F_5COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COC_6F_5	37	[92]
	CS_2	$AlCl_3$	-COC_6F_5	6	
p-$NO_2C_6H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$[(C_5H_5)_2Fe]^+$	—	[18, 90]
m-$NO_2C_6H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COC_6H_4NO_2$-m	—	[90]
o-HOC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COC_6H_4OH-o	22	[93]
$o(m,p)$-$MeOC_6H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COC_6H_4OMe-$o(m,p)$	85	[21, 90, 94, 95]
	CS_2	$AlBr_3$	-COC_6H_4OMe-$o(m,p)$	26	[88]
3,5-$(MeO)_2C_6H_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COC_6H_3(OMe)_2$-3,5	57	[94]
3,4-$(MeO)_2C_6H_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COC_6H_3(OMe)_2$-3,4	45	[95]
$o\ (m,p)$-MeC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COC_6H_4Me-$o(m,p)$	85	[21, 25, 90, 96, 97]
p-$Me_3SiC_6H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COC_6H_4SiMe_3$-p	85	[59, 61]
Производные жирноароматических кислот					
$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COCH_2Ph$	87	[70, 74, 96—98]
	Et_2O	$Al/AlCl_3$	-$COCH_2Ph$	—	[64, 69]
	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	-$COCH_2Ph$	—	[100]
p-$MeOC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COCH_2C_6H_4OMe$-p	65	[99, 101]
3,4-$Me_2C_6H_3CH_2COCl$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	-$COCH_2C_6H_3Me_2$-3,4		[102]
$Ph_2CHCOCl$	Et_2O	$AlCl_3$	-$COCHPh_2$		[72]
$PhCH_2CH_2COCl$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	-$COCH_2CH_2Ph$	41	[103]
Ph_2CHCH_2COCl	Ph_2CHCH_2COCl	$AlCl_3$	-$COCH_2CHPh_2$	46	[104]
$(PhCH_2)_2CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COCH(CH_2Ph)_2$	42	[105]
$Ph(CH_2)_4COCl$	—	$AlCl_3$	-$CO(CH_2)_4Ph$	—	[69]
$PhCO(CH_2)_3COCl$	—	—	-$CO(CH_2)_3COPh$	—	[81]
$Ph(CH_2)_5COCl$	—	$AlCl_3$	-$CO(CH_2)_5Ph$	—	[69]
$PhCO(CH_2)_4COCl$	—	—	-$CO(CH_2)_4COPh$	—	[69, 81]
p-$ClC_6H_4CO(CH_2)_4COCl$	—	—	-$CO(CH_2)_4COC_6H_4Cl$-p	—	[69, 81]
o-$FC_6H_4CO(CH_2)_4COCl$	—	$AlCl_3$	-$CO(CH_2)_4COC_6H_4F$-o	—	[69]
m-$MeC_6H_4CO(CH_2)_4COCl$	—	$AlCl_3$	-$CO(CH_2)_4C_6H_4Me$-m	—	[69]
$PhCH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COCH{=}CHPh$	81	[52, 56, 84, 106]
2,4,6-$Me_3C_6H_2CH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COCH{=}CHC_6H_2Me_3$-2,4,6	15	[107]
$PhC{\equiv}CCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COC{\equiv}CPh$	15	[108]

Таблица 1 (продолжение)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Производные ферроценсодержащих и прочих монокислот					
FcCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COFc	25	[11—13]
	$CHCl_3$	$AlCl_3$	O ‖ C Fe Fe C ‖ O	—	[109]
$FcCOOH/(COCl)_2$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COFc	83	[14]
$FcCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2Fc$	—	[110, 111]
$FcCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2Fc$	60—80	[70]
$FcCOC_5H_4FeC_5H_4COCl$	$CHCl_3$	$AlCl_3$	O ‖ C Fe Fe C ‖ O	—	[109]
FcCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COCH=CHFc	17	[15]
$(CO)_3MnC_5H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_5H_4Mn(CO)_3$	—	[112—114]
$(CO)_9Co_3CCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCCo_3(CO)_9$	41	[115]
$[(CO)_9Co_3CCO]PF_6$	CH_2Cl_2	—	$-COCCo_3(CO)_9$	31	[116]
cyclo-C_3H_5—COCl	Et_2O	$AlCl_3$	-CO—C_3H_5-*cyclo*	83	[85]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-CO—C_3H_5-*cyclo*	14	[74, 85]
cyclo-C_4H_7—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-CO—C_4H_7-*cyclo*	—	[74]
cyclo-C_5H_9—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-CO—C_5H_9-*cyclo*	—	[74]
cyclo-C_6H_{11}—COCl	—	HF	-CO—C_6H_{11}-*cyclo*	—	[74, 75]

cyclo-C_6H_{11}—CH_2COCl	*n*-C_7H_{16}	$Mo(CO)_6$	-$COCH_2$—C_6H_{11}-*cyclo*	50	[10]
	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	-$COCH_2$—C_6H_{11}-*cyclo*	—	[100, 102]
$C_{10}H_{16}COCl$ (1-адамантоилхлорид)	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COC_{10}H_{16}$	37	[55]
	CS_2	$AlCl_3$	-$COC_{10}H_{16}$	29	[117]
	n-C_7H_{16}	$Mo(CO)_6$	-$COC_{10}H_{16}$	76	[10]
[цикл]—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-CO—[цикл]	50	[118]
(пиррол-2-ил)—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-CO—(пиррол-2-ил)	—	[96, 97]
(фур-2-ил)—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-CO—(фур-2-ил)	—	[12, 96, 97]
(тиен-2-ил)—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-CO—(тиен-2-ил)	63	[12, 68, 96, 97]
(тиен-2-ил)—CH_2COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-$COCH_2$—(тиен-2-ил)	68—80	[70]
(фур-2-ил)—$(CH_2)_4COCl$	—	$AlCl_3$	-$CO(CH_2)_4$—(фур-2-ил)	—	[69]
(тиен-2-ил)—$(CH_2)_4COCl$	—	$AlCl_3$	-$CO(CH_2)_4$—(тиен-2-ил)	—	[69]
(тиен-2-ил)—$CO(CH_2)_4COCl$	—	—	-$CO(CH_2)_4CO$—(тиен-2-ил)	—	[81]
Производные дикислот					
$COCl_2$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COFc	31	[119, 120]
H_2NCOCl	—	$AlCl_3$	-$CONH_2$	71	[121, 122]
	—	$ZnCl_2$	$(Fc—\overset{\vert}{C}{=}N—)_n$	87	[123]

4 Заказ № 2079

Таблица 1 (продолжение)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
$(COCl)_2$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COFc	0,5	[124]
MeOOCCOCl	—	—	-COCOOMe	—	[125]
EtOOCCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$[Fe(C_5H_5)_2]^+$	64	[18]
$EtOOCCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2COOH$	65	[53, 126]
$Me_2C(COCl)_2$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COPr-*i*; $-COCMe_2COFc$	—	[127]
$MeOOCCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2 (или CS_2)	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2COOMe$	68	[128, 129]
$EtOOCCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2COOEt$	75	[130, 130a]
$ClOCCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2COOH$; $-COCH_2CH_2COFc$; $(Fc)_2CCH_2CH_2$ | | O——CO	—	[131, 131a]
CH_2—CO╲ | >O CH_2—CO╱	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2COOH$	87	[54, 130, 132—134]
BrCH—CO╲ | >O CH_2—CO╱	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COCH=CHCOOH	—	[97, 135]
MeCH—CO╲ | >O CH_2—CO╱	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH(Me)COOH$; $-COCH(Me)CH_2COOH$	—	[136, 137]
Me_2C——CO╲ | >O CH_2—CO╱	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2C(Me)_2COOH$; $-COC(Me)_2CH_2COOH$	—	[137, 138]
i-PrCH—CO╲ | >O CH_2—CO╱	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH$(*i*-Pr)COOH; -COCH(*i*-Pr)CH_2COOH	—	[71]
t-BuCH—CO╲ | >O CH_2—CO╱	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COCH(Bu-*t*)CH_2COOH; $-COCH_2CH$(Bu-*t*)CH_2COOH	75	[79, 86]
$EtOOC(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3COOEt$	72	[130a]
$ClOC(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3COOH$	24	[13, 139]

$CH_2\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}\rangle O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3COOH$	92	[54]
$MeCH\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}\rangle O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH(Me)CH_2COOH$	65	[137]
$CH_2\langle{}^{CMe_2-CO}_{CH_2-CO}\rangle O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2C(Me)_2COOH$; $-COC(Me)_2CH_2CH_2COOH$	—	[25]
$EtOOC(CH_2)_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_4COOH$	71	[54, 130a]
$ClCO(CH_2)_4COCl$	CCl_4	$AlCl_3$	$H[FcCO(CH_2)_4CO]_nOH$	17—55	[140, 131a]
$EtOOC(CH_2)_5COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_5COOEt$	45	[130a]
$EtOOC(CH_2)_6COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_6COOEt$	52	[130a]
$EtOOC(CH_2)_7COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_7COOEt$	42	[130a]
$EtOOC(CH_2)_8COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_8COOEt$	48	[130a]
$C_6H_{10}\langle{}^{-CO}_{-CO}\rangle O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO-C_6H_{10}-COOH$ (HOOC—) (*cis*)	—	[97]
$MeOOCCH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH{=}CHCOOMe$	—	[141]
$ClOCCH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2COOH$; $-COCH_2CH_2COFc$	—	[142]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3/NaCl$	$-COCH{=}CHCOFc$-*trans*; $-COCH{=}CHCOOH$-*trans*; $-COCH_2CH_2COFc$	18; 5; —	[143]
$ROOCCH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH{=}CHCOOH$	—	[97]
$ClOCCH{=}C(Me)COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH(Me)COOH$; $-COCH_2CH(Me)COFc$	—	[142]
$ClOCCH_2C({=}CH_2)COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	CH_2COOEt, O, Fe	3	[84]

Таблица 1 (продолжение)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
			$-CH_2COOMe$, O, Fe	—	
			$-CH_2COOH$, O, Fe	3	
			$-CH_2CO-Fc$, O, Fe	2	
o-$MeOOCC_6H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COC_6H_4COOH-*o*	83	[18, 128, 144]
o-$EtOOCC_6H_4COCl$	CH_2Cl_2/Bu_2O	$AlCl_3$	-COC_6H_4COOH-*o*	50	[145]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COC_6H_4COOEt-*o*		[146]
$C_6H_4(CO)_2O$ (—CO, O, —CO)	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COC_6H_4COOH-*o*	33	[97, 147—151]
	—	$ZnCl_2$	Полимер	36	[152, 153]
p-$ClCOC_6H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	55	[140]
	CS_2	$AlCl_3$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	3	[140]

	CS_2	$ZnCl_2$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	1,5	[140]
	n-C_6H_{14}	$AlCl_3$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	58	[140]
	n-C_6H_{14}	$ZnCl_2$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	1	[140]
	n-C_6H_{14}	$FeCl_3$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	5,5	[140]
	$(CH_2)_6$	$AlCl_3$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	20	[140]
	—	$SnCl_4$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	—	[154]
	$\overline{(CH_2)_4SO_2}$	$ZnCl_2$	$H(FcCOC_6H_4CO)_nOH$	40	[155]
$C_6H_4(CO)(CH_2CO)O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_6H_4CH_2COOH$-o; $-COCH_2C_6H_4COOH$-o	—	[25, 148, 150]
$PhCH—CO$, $H_2C—CO$ $>O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH(Ph)COOH$; $-COCH(Ph)CH_2COOH$	—	[136, 137, 156]
$Ph_2C—CO$, $H_2C—CO$ $>O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC(Ph)_2CH_2COOH$	—	[137]
$Me(Ph)C—CO$, $H_2C—CO$ $>O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2C(Me)(Ph)COOH$; $-COC(Me)(Ph)CH_2COOH$	—	[157]
$Me(Ph)C(COCl)CH_2COOMe$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2C(Me)(Ph)COOH$; $-COC(Me)(Ph)CH_2COOH$	—	[157, 158]
$Me(Ph)C(COOMe)CH_2COCl$	—	—	$-COCH_2C(Me)(Ph)COOH$; $-COC(Me)(Ph)CH_2COOH$	—	[157, 158]
$Fe(C_5H_4COCl)_2$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$Fe(C_5H_4—CO—C_5H_4)_2Fe$ (два ферроценовых звена, связанные двумя группами C=O)	—	[159]

Таблица 1 (окончание)

Ацилирующие агенты	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
$Fe(C_5H_4COCl)_2$	$CHCl_3$	$AlCl_3$	$FcCOC_5H_4FeC_5H_4COOEt$; $Fe(C_5H_4COFc)_2$;	7; 3	[109, 159]
			(циклический диацилферроцен, Fe, C=O)	7	
$MeOOCC_5H_4FeC_5H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_5H_4FeC_5H_4COOMe$	58	[159]

1,1′-Диацетилферроцен [4]. Смесь 67 *г* (0,50 моля) безводного $AlCl_3$ и 200 *мл* сухого четыреххлористого углерода помещают в трехгорлую колбу, снабженную затвором и обратным холодильником, и добавляют при перемешивании и охлаждении льдом 30,5 *мл* (0,40 моля) хлористого ацетила, растворенного в равном объеме сухого четыреххлористого углерода. Перемешивание продолжают еще в течение 40 мин., затем порциями по 2—3 *г* постепенно добавляют 37,2 *г* (0,20 моля) ферроцена. Ферроцен прибавляют из конической колбы, которую присоединяют к третьему горлу колбы при помощи каучуковой трубки большого диаметра. Реакционную смесь перемешивают полчаса при комнатной температуре и 1 час при нагревании до 40—50 °С, охлаждают, почти неокрашенный слой четыреххлористого углерода сливают, а остаток переносят в смесь 400—500 *г* льда с 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Диацетилферроцен отфильтровывают, тщательно промывают на фильтре водой, сушат на воздухе (вес 45—50 *г*) и перекристаллизовывают из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 1). Выход 35—40 *г* (63—70% от теорет.) Т. пл. 129—130 °С.

Б. ФОРМИЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен формилируется N-метилформанилидом [5, 7, 48, 127, 191—196] или диметилформамидом [191, 197] в присутствии $POCl_3$, описано формилирование диэтилформамидом [191]. Выходы ферроценальдегида высокие.

$$\text{Fc} \xrightarrow{PhMeN-CHO} \text{Fc}-\underset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}Me\\Ph\end{smallmatrix}\ (\mathbf{IV}) \xrightarrow{OH^-} \text{Fc}-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$$

Выделен в виде перхлората промежуточно образующийся иммониевый катион IV [193].

Ферроценальдегид [191]. В трехгорлую колбу помещают (в атмосфере азота) 8 *мл*

[4] Методика разработана Н. А. Симуковой и Е. И. Смысловой (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет).

Таблица 2. Диацилирование ферроцена

$$Fe(C_5H_5)_2 + RCOX \longrightarrow Fe(C_5H_4COR)_2$$

Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COMe; -COMe-1,2	—	[2, 11, 19, 20, 162, 163, 169—178]
	$CHCl_3$	$AlCl_3$	-COMe	76	[7]
	CS_2	$AlCl_3$	-COMe	73	[1, 179]
MeCOBr	CS_2	$AlCl_3$	-COMe	38	[180]
$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COMe	—	[173]
	CS_2	$AlCl_3$	-COMe	54	[180]
	CH_2Cl_2	BF_3	-COMe	94	[163]
	CH_2Cl_2	HF	-COMe	—	[163]
	—	CF_3COOH	$(MeCO)_4C_{10}H_6Fe$	—	[169]
EtCOCl	CS_2	$AlCl_3$	-COEt	40	[181]
$(EtCO)_2O$	—	H_3PO_4	-COEt (гомоан. **)	5	[95]
$Cl(CH_2)_2COCl$	CS_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2Cl$; $-COCH{=}CH_2$	—	[1]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2Cl$; $-COCH{=}CH_2$	4; 64	[5, 57]
$Me_3Si(CH_2)_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_2SiMe_3$	57	[59—61]
n-PrCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COPr-*n*	77	[18]
	CS_2	$AlCl_3$	-COPr-*n*	40	[181]
$Me_3Si(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3SiMe_3$	73	[59]
$Me_2ClSi(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$ (или $POCl_3$)	$-CO(CH_2)_3SiMe_2Cl$	—	[59]
i-PrCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	-COPr-*i*	—	[75]
n-BuCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COBu-*n*	80	[68]
$ClCH_2(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_4Cl$	75	[182]
	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_4Cl$	52	[183]
i-$PrCH_2COCl$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	$-COCH_2Pr$-*i*	—	[100]
t-BuCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	-COBu-*t*	31	[75]

* Положение ацильных групп указано, если они связаны с одним Cp-кольцом. Аномальные продукты реакции иногда написаны полностью. ** Гомоаннулярный дипропионилферроцен получен с небольшим выходом при синтезе монопропионилферроцена. Положение ацильных групп не установлено (вероятно, 1, 2).

Таблица 2 (продолжение)

Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
t-BuCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$ZnCl_2$	-COBu-*t*	—	[75]
	$C_2H_4Cl_2$	$(Me_3CCOO)_2Fe$	-COBu-*t*	—	[160]
$(t\text{-}BuCO)_2O$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	-COBu-*t*	—	[75]
$t\text{-}BuCH_2COCl$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	$-COCH_2Bu\text{-}t$	—	[100, 102]
$Cl(CH_2)_6COCl$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_6Cl$	62	[183]
$CH_3(CH_2)_6COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_6CH_3$	65	[20]
$CH_3(CH_2)_8COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_8CH_3$	41	[20]
$t\text{-}BuCH_2CH(Me)CH_2COCl$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	$-COCH_2CH(Me)CH_2Bu\text{-}t$	—	[102]
$CH_3(CH_2)_{10}COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_{10}CH_3$	44	[20]
$CH_3(CH_2)_{11}COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_{11}CH_3$	15	[20]
$CH_3(CH_2)_{13}COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_{13}CH_3$	12	[20]
cyclo-$C_6H_{11}COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_6H_{11}$-*cyclo*	67	[23, 176, 184]
(шестичленный цикл: —COCl, Me—, —Me₂)	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	$-COC_6H_9Me_3$-2,2,4	—	[100]
PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COPh	91	[11, 87, 176, 185]
	CS_2	$AlCl_3$	-COPh	70	[6, 180, 181]
p-ClC_6H_4COCl	CS_2	$AlCl_3$	$-COC_6H_4Cl$-*p*	52	[6]
o-ClC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_6H_4Cl$-*o*	96	[186]
p-FC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_6H_5F$-*p*	76	[18]
C_6F_5COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_6F_5$	8,4	[92]
	CS_2	$AlCl_3$	$-COC_6F_5$	3,8	[92]
$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2Ph$	60	[96, 97, 102]
3,4-$Me_2C_6H_3CH_2COCl$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	$-COCH_2C_6H_3Me_2$-3,4	—	[100]
PhCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COCH=CHPh	88	[187]
(тиофен-2-ил)—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-CO—(тиофен-2-ил)	37	[68]

MeSCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COSMe	—	[188]
	CS_2	$AlCl_3$	-COSMe	51	[189]
PhSCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COSPh	—	[188]
$MeOOCCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2COOMe$	70	[190]
$MeOOC(CH_2)_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_2COOMe$	61	[129, 147, 190]
	CS_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_2COOMe$	27	[129, 147, 190]
$EtOOC(CH_2)_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_2COOEt$	16	[130]
$EtOOC(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3COOEt$	17	[130a]
$EtOOC(CH_2)_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_4COOEt$	20	[130a]
$EtOOC(CH_2)_5COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_5COOEt$	30	[130a]
$EtOOC(CH_2)_6COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_6COOEt$	23	[130a]
$EtOOC(CH_2)_7COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_7COOEt$	35	[130a]
$EtOOC(CH_2)_8COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_8COOEt$	40	[130a]
CH_2—CO / O / CH_2—CO (cyclic)	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2COOH$	38	[5]
	CS_2	$AlCl_3$	$-COCH_2CH_2COOH$	18	[147]
$Me_2C(COCl)_2$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COCHMe_2$	—	[127]
$MeOOC(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-CO(CH_2)_3COOMe$	70	[129, 190]
MeOOCCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	-COCH=CHCOOMe	—	[141]
(benzene ring)(CO)O(CO)	CS_2	$AlCl_3$	$-COC_6H_4COOH$-*o*	—	[1, 147]
(benzene ring, R)(CO)O(CO)			—CO—(benzene ring, R, COOH)	—	[149]
$Fe(C_5H_4COCl)_2$	$CHCl_3$	$AlCl_3$	$-COC_5H_4FeC_5H_4CO-$	—	[109]
$(CO)_3MnC_5H_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_5H_4Mn(CO)_3$	40	[112, 113]
$(CO)_3MnC_5H_3(Me)COCl$-1,3	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$-COC_5H_3(Me)Mn(CO)_3$-1,3	—	[113]

хлорокиси фосфора и при охлаждении до 8—10 °С добавляют несколькими порциями 11 *мл* свежеперегнанного N-метилформанилида. После 10 мин. перемешивания раствор нагревают до 38—40 °С и к нему при перемешивании постепенно добавляют 7,5 *г* ферроцена (в течение 30 мин.). Реакционную смесь перемешивают 2 часа при 46—48 °С, затем охлаждают до 15 °С и к ней добавляют 25 *мл* ледяной воды. Перемешивание продолжают еще 2 часа при комнатной температуре. Затем добавляют 100 *мл* эфира, 20 *г* Na_2SO_3 и 40 *мл* 40%-ного раствора $NaHSO_3$. Через несколько минут выпадает темный осадок бисульфитного производного ферроценальдегида. Смесь перемешивают еще 4 часа при комнатной температуре и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают и отмывают на фильтре от ферроцена эфиром (до бесцветных вытяжек), после чего осадок переносят в колбу, добавляют 160 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и перемешивают в течение 30 мин. при 40 °С. Альдегид отфильтровывают, промывают на фильтре насыщенным раствором соды и водой и сушат. Выход сырого продукта составляет 6,7 *г*. Для очистки ферроценальдегид растворяют в эфире, эфирный раствор фильтруют, эфир отгоняют в вакууме и получают 5,9 *г* (выход 69% от теорет.) ферроценальдегида. Т. пл. 118—119 °С.

Ферроценальдегид получен также по Фриделю—Крафтсу при взаимодействии ферроцена и (дихлорметил)этилового эфира [198].

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ Cl_2CHOEt,\ AlCl_3} (C_5H_5)Fe(C_5H_4CHO).$$

При формилировании ферроцена хорошо получается только моноформилферроцен. Альдегидная группа дезактивирует ферроценовое ядро в реакциях электрофильного замещения. Образование 1,1′-диформилферроцена, $Fe(C_5H_4CHO)_2$, формилированием ферроцена по Вильсмейеру смесью $POCl_3$ и R(R′)NCHO описано в работе [199].

В. АЦИЛИРОВАНИЕ И ФОРМИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Ацилирование по Фриделю—Крафтсу — важная в препаративном отношении реакция в ряду ферроцена (см. выше). Богатство синтетических возможностей определяется как разнообразием ацилирующих реагентов, так и многочисленными последующими превращениями ацилферроценов (см. гл. 10). Ацилирование и формилирование производных ферроцена также осуществлено на многих примерах. При изучении ацилирования получено наибольшее количество сведений о влиянии заместителей на электрофильные реакции в ферроценовом ядре.

Препаративное значение ацилирование производных ферроцена имеет лишь при синтезе гетероаннулярных дизамещенных ферроценов с электроноакцепторными заместителями. При ацилировании замещенных ферроценов с электронодонорными заместителями получаются смеси, для которых не разработаны еще эффективные методы разделения.

Из всех исследованных заместителей только алкильные группы облегчают ацилирование. При взаимодействии 1,1′-диметилферроцена с хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия наряду с моно- и ди- образуется также и триацетилированный диметилферроцен [200], тогда как ферроцен ацетилируется лишь до диацетилферроцена.

При ацетилировании этилферроцена в присутствии хлористого алюминия в условиях моноацетилирования ферроцена образуется диацетилированный этилферроцен. При действии на этилферроцен силикоангидрида уксусной кислоты и четыреххлористого олова образуется как моно-, так и диацетилированный этилферроцен.

$$(EtC_5H_4)Fe(C_5H_5) \xrightarrow[SnCl_4]{Si(OCOMe)_4} (Et,MeCO\text{-}C_5H_3)Fe(C_5H_5) + (EtC_5H_4)Fe(C_5H_4COMe) + (Et,MeCO\text{-}C_5H_3)Fe(C_5H_4COMe)$$

Соотношение выделенных из смеси гомо- и гетероаннулярных моноацетилэтилферроценов и диацетилэтилферроцена составляет 3,5 : 1 : 1. Ферроцен в присутствии четыреххлористого олова ацетилируется только до моноацетилферроцена [201].

При ацетилировании этилферроцена хлористым ацетилом с хлористым алюминием получается в 2,2 раза больше гомоаннулярных изомеров, чем гетероаннулярного [162]. Относительная активность положений 1′, 2 и 3 в этилферроцене и соотношение изомеров указаны на приведенной ниже схеме [201]:

Из изложенного очевидно, что под влиянием алкила активность ферроценового ядра при ацилировании повышается, и особенно того пятичленного кольца, с которым связан алкил. Активность положений 2 и 3 различается заметно, но не слишком резко. Замещение в положение 3 происходит примерно в 2—4 раза больше, чем в положение 2. Эти данные получены на моно- (табл. 3) и диалкилферроценах, в том числе на дизамещенных с мостиковой структурой (табл. 4). Детальное сравнение результатов отдельных исследований не имеет смысла, так как реакции проводились в разных условиях и методы установления количества изомеров (спектроскопически [14] или разделение на окиси алюминия [162, 202]) неточны. Можно отметить лишь влияние пространственных факторов: с увеличением разветвленности алкила или объема ацилирующего реагента возрастает количество 1,3-изомера.

При формилировании 1,1′-диметил- [204] и 1,1′-диэтилферроценов [19, 202, 205, 206] N-метилформанилидом с $POCl_3$ получено иное, чем при ацилировании по Фриделю—Крафтсу, соотношение 2- и 3-изомеров (3-изомера выделено значительно больше).

При формилировании 1,1′-диизопропилферроцена 3-изомер получен с выходом более 60% [207]. Осуществлено формилирование метил- [204, 207], этил- [208], изопропил- [207], фенил- [209], β-карбометоксиэтилферроценов [206, 208], диферроценила [210], полиметиленферроценилена [211], ферроценофанов [206, 208, 212—215] и 1,1′-диэтил-3-(β-карбометоксиэтил)-ферроцена [212].

N-Ациламиноферроцены менее активны в реакции ацилирования, чем ферроцен (примерно вдвое, судя по конкурирующему ацилированию). Замещение и в этом случае происходит главным образом в 1′-положение, обнаружены лишь небольшие количества гомоаннулярного 1,2-изомера [19, 216].

Таблица 3. Ацилирование монозамещенных ферроценов

$$(R)C_{10}H_9Fe + R'COX \longrightarrow R'CO(R)C_{10}H_8Fe$$

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Алкилферроцены -Me	H_2NCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-$CONH_2$; 2-$CONH_2$; 3-$CONH_2$	—	[207]
	Ph_2NCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	1'-$CONPh_2$; 2-$CONPh_2$; 3-$CONPh_2$	—	[204]
	MeCOCl	CS_2	$AlCl_3$	1',2-$(COMe)_2$; 1',3-$(COMe)_2$	—	[204a]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1'-COMe; 2-COMe; 3-COMe		[207, 226, 227] [207, 226, 227] [151a]
	PrCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COPr; 1'-COPr; 2-COPr; 3-COPr	10; — 57;	[228]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPh; 2-COPh; 3-COPh	—	[229]
	o-ClC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COC_6H_4Cl-*o*; 3-COC_6H_4Cl-*o*; ?-(COC_6H_4Cl-*o*)	—	[186]
	$MeOOCCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-$COCH_2COOMe$; 2-$COCH_2COOMe$; 3-$COCH_2COOMe$	—	[230]
	$MeOOC(CH_2)_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-$CO(CH_2)_2COOH$; 2-$CO(CH_2)_2COOH$; 3-$CO(CH_2)_2COOH$	—	[230, 231]

	$CH_2—CO$ $\vert \quad\quad >O$ $CH_2—CO$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$CO(CH_2)_2COOH$; 2-$CO(CH_2)_2COOH$; 3-$CO(CH_2)_2COOH$	—	[232]
-Et	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; 2-COMe; 3-COMe	—	[178, 217, 218, 233, 234]
				1′2-$(COMe)_2$; 1′3-$(COMe)_2$	—	[162, 235]
	MeCOCl	CS_2	$AlCl_3$	?-$(COMe)_2$; ?-COMe	68; 10	[201]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1′-COMe; 2-COMe; 3-COMe	—	[203, 227]
	$(MeCO)_2O$	—	H_3PO_4	1′-COMe; 2-COMe; 3-COMe	—	[235]
	$(MeCO)_4Si$	C_6H_6	$SnCl_4$	?-COMe; ?-$(COMe)_4$	42; 8	[201]
	$CH_2—CO$ $\vert \quad\quad >O$ $CH_2—CO$	—	$AlCl_3$	1′-$CO(CH_2)_2COOH$; 2-$CO(CH_2)_2COOH$; 3-$CO(CH_2)_2COOH$	—	[236]
	$MeOOCCH_2CH_2COCl$	—	$AlCl_3$	1′-$CO(CH_2)_2COOH$; 2-$CO(CH_2)_2COOH$; 3-$CO(CH_2)_2COOH$	—	[237]
-*n*-Pr	*t*-BuCOCl	Et_2O	$Al/AlCl_3$	1′-COBu-*t* 3-COBu-*t*	—	[64, 65]
-*i*-Pr	NH_2COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$CONH_2$; 2-$CONH_2$; 3-$CONH_2$	35; 12; 28	[207]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1′-COMe; 2-COMe; 3-COMe	—	[203, 227]
-*i*-Bu	*t*-BuCOCl	Et_2O	$Al/AlCl_3$	1′-COBu-*t*	—	[64, 65]

* Аномальные продукты реакции иногда написаны полностью.

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
-*t*-Bu	$Me(CO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1′-COMe; 2-COMe; 3-COMe	—	[203, 227]
	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COEt	22	[55]
	i-PrCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COPr-*i*; 3′-COPr-*i*	8; 7	[65]
	t-BuCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COBu-*t*; 3-COBu-*t*	25; 24	[65]
	$CH_2{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	O; Fe; Bu-*t*	12;	[84]
				$FeC_{10}H_8(COEt)CMe_3$	16;	
				t-Bu; O; Fe	—	
				O; Fe; *t*-Bu	—	

	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPh; 2-COPh; 3-COPh	—	[238]
-CH_2Bu-*t*	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COMe; 3-COMe	—	[239]
	EtCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COEt	—	[239]
	EtCOCl	Et_2O	Al/$AlCl_3$	1'-COEt	—	[65, 240]
	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COEt	81	[55]
	i-PrCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPr-*i*; 3-COPr-*i*	—	[65, 240]
	i-BuCOCl	$C_2H_4Cl_2$ [или (*i*-Pr)$_2$O, или CH_2Cl_2]	$AlCl_3$	1'-COBu-*t*; 3-COBu-*t*	—	[64, 65, 239]
	t-BuCH_2CH(Me)CH_2COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COCH_2CH(Me)CH_2Bu-*t*	—	[239]
	t-BuCH_2CH(Me)CH_2COCl	Et_2O	$AlCl_3$	1'-COCH_2CH(Me)CH_2Bu-*t*	—	[65, 240]
	cyclo-C_6H_{11}COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COC_6H_{11}-*cyclo*; 3-COC_6H_{11}-*cyclo*	—	[239]
	cyclo-C_6H_{11}COCl	Et_2O	$AlCl_3$	1'-COC_6H_{11}-*cyclo*; 3-COC_6H_{11}-*cyclo*	—	[65, 240]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPh	—	[239]
	o-ClC_6H_4COCl	Et_2O	$AlCl_3$	1'-COC_6H_4Cl-*o*	—	[65, 240]
		CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COC_6H_4Cl-*o*	—	[239]
	p-ClC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COC_6H_4Cl-*p*	—	[239]
	PhCH_2COCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	1'-COCH_2Ph	—	[65, 240]
	PhCH_2COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COCH_2Ph; ?-COCH_2Ph	—	[239]
	PhCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COCH=CHPh	—	[239]
Арилферроцены						
-Ph	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COCH_3; 2-COCH_3; Fc—C_6H_4COCH_3-*p*	—; —; 1	[28, 217, 218]
	o-ClC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COC_6H_4Cl-*o*; 3-COC_6H_4Cl-*o*; Fc—C_6H_4COC_6H_4Cl-*o*; ?-COC_6H_4Cl-*o*	—; —; 1; 64	[186]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
-C_6H_4Me-*p*	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COEt	90	[55]
-C_6H_4Cl-*p*	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COEt;	30;	[55]
				2-COEt;	15;	
				3-COEt	19	
-$C_6H_4NO_2$-*p*	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Не ацилируется	—	[168]
	$MeCOBF_4$	CCl_4	—	»	—	[168]
-C_6H_4OMe-*p*	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe;	—	[217]
				2-COMe;		
				3-COMe		
-$C_6H_4COCH_3$-*p*	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_3$	35	[241]
	p-$ClC_6H_4CH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH{=}CHC_6H_4Cl$-*p*;	45;	[241]
				2-$COCH{=}CHC_6H_4Cl$-*p*	10	
-$C_6H_4COCH_3$-*m*	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_3$	90	[241]
	p-$ClC_6H_4CH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH{=}CHC_6H_4Cl$-*p*	54	[241]
Арилалкил- и арилалкенилферроцены						
-CH_2Ph	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	11	[68]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	?-$(COMe)_3$;	40	[68]
				?-$(COMe)_4$	27	
	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	H_3PO_4	1′-COMe;	43;	[12]
				2-COMe	6,8;	
-CH_2CH_2Ph	*t*-BuCOCl	Et_2O	$AlCl_3$	1′-COBu-*t*	—	[65]
-$CH{=}CHPh$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe	9	[12]
	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	H_3PO_4	2-COMe	26	[12]
	t-BuCOCl	Et_2O	$Al/AlCl_3$	1′-COBu-*t*;	—	[64]
				3-COBu-*t*		
-$CH_2CH{=}CHPh$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1′-COMe;	35;	[242]
				2-COMe;	11	
				3-COMe	21	
-$C(CN){=}CHC_6H_4Cl$-*p*	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	90	[243]

5 Заказ № 2079

Карбонилсодержащие ферроцены						
-CHO	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COMe; 3-COMe [C_5H_4—COMe / Fe / C_5H_4—CH=CH—C(=O)—C_5H_4 / Fe / C_5H_4—CHO]	41; —	[244]
-COMe	MeCOCl	$CHCl_3$	$AlCl_3$	1'-COMe	85	[7]
	MeCOCl	CS_2	$AlCl_3$	1'-COMe	89	[201]
	EtCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COEt	85	[33, 174, 176, 219]
	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COEt; 2-COEt	62,8; 5,3	[55]
	$ClCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COCH=CH_2	51	[57, 245]
	$ClCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-$COCH_2CH_2Cl$	73	[57]
	n-PrCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPr-*n*	77	[174, 219]
	$(n\text{-}PrCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPr-*n*; 2-COPr-*n*	70,3; 1,87	[235]
	i-$PrCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-$COCH_2$Pr-*i*; 2-$COCH_2$Pr-*i*	72; 6,9	[235]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPh	70—80	[174, 176, 219]
	PhCOCl	CS_2	$AlCl_3$	1'-COPh	48	[201]
	$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-$COCH_2$Ph	80	[174, 219]
	PhCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COCH=CHPh	80	[57]
	Ph_2NCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Не реагирует	—	[246]
	[2-тиенил]—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-CO—[2-тиенил]	80	[219]
-COEt	PrCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPr	82	[174, 219]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-COPh	77	[174, 219]
	$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1'-$COCH_2$Ph	76	[174, 219]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
-COEt	C_4H_3S—COCl (2-тиенил)	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-CO—C_4H_3S (2-тиенил)	83	[219]
-$COCH_2CH_2SiMe_3$	*o*-$(COCl)_2C_6H_4$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	*o*-$(COC_5H_4FeC_5H_4CO—CH_2CH_2SiMe_3)_2C_6H_4$	22	[247]
-COPr	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COEt	73	[55]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COPh	71	[219]
	$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2Ph$	77	[174, 219]
-$COCH{=}CH_2$	$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Fe$[C_5H_4$—C(=O)—CHPh—$]_2$O (цикл: два фрагмента —C(=O)—CHPh— соединены через O)	28	[248]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	—	[245]
-CH_2CH_2COMe	*p*-$ClC_6H_4CH{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH{=}CHC_6H_4Cl$-*p*	29	[243]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; 3-COMe	30; 14	[243]
-$CO(CH_2)_2COOMe$	$MeOOC(CH_2)_3COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$CO(CH_2)_3COOMe$	65	[129, 190]
-COPh	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	57	[12]
	$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2Ph$	75	[219]
	C_4H_3S—COCl (2-тиенил)	CH_2Cl_2	Al/$AlCl_3$	1′-CO—C_4H_3S (2-тиенил)	81	[219]
-$COC_6H_4SiMe_3$-*p*	$ClCO(CH_2)_4COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$[(p\text{-}Me_3SiC_6H_4$—C(=O)—$C_5H_4)Fe(C_5H_4$—C(=O)—CH_2—CH_2—$)]_2$	—	[247]

-CO(CH_2)$_n$COPh ($n = 5 \div 8$)	PhCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COCH=CHPh	25—78	[174a]
-COC≡CPh	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	59	[249]
-COCH=CHPh	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	34	[220]
	$ClCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2Cl$	25	[249]
	$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2Ph$	47	[248]
	p-$FC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4F$-*p*	33	[250]
	p-$ClC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4Cl$-*p*	32	[250]
	p-$BrC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4Br$-*p*	31	[250]
	m-$ClC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4Cl$-*m*	30	[250]
	m-$BrC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4Br$-*m*	39	[250]
	m-$JC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4J$-*m*	36	[250]
	p-$MeC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4Me$-*p*	36	[250]
	m-$MeC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4Me$-*m*	36	[250]
	p-$MeOC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4OMe$-*p*	32	[250]
	m-$MeOC_6H_4CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2C_6H_4OMe$-*m*	34	[250]
	MeCOCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COCOMe	34	[248]
	EtCOCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COCOEt	27	[248]
	i-PrCOCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COCOPr-*i*	36	[248]
-CH=CHCOPh	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; 2-COMe	16 16	[220]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; Fc—CH=C(COMe)COPh; $MeCOC_5H_4FeC_5H_4CH$=C(COMe)COPh	19; 9,4; 1,7	[251]
-CH_2CH_2COCH=CHC_6H_4Cl-*p*	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	43	[243]
-*p*-C_6H_4COCH=CHC_6H_4Cl-*p*	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	45	[241]
-CH=C(COMe)COPh	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	5	[251]
-CH=CH—CH=CHCOPh	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; Fc—CH=C(OMe)CH=CHCOPh; $MeCOC_5H_4FeC_5H_4CH$=C(COMe)—CH=CHCOPh	8; 13; 5	[251]
-CH=CHCOCH=CHPh	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe Fc—CH=C(COMe)COCH=CHPh	26 7	[251]
-$(CH_2)_4COC_6H_4OMe$-*p*	PhCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′,3-$(COCH{=}CHPh)_2$	14	[130a]
-$(CH_2)_5COC_6H_4OMe$-*p*	PhCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COCH=CHPh	8	[130a]
	$Fc(CH_2)_5COCl$	C_6H_5OMe	$AlCl_3$/HCl	3-$CO(CH_2)_5Fc$	—	[130a]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Раствори-тель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
$-(CH_2)_7COC_6H_4OMe$-*p*	PhCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1,1′-$(COCH{=}CHPh)_2$; 3-COCH=CHPh	—	[130a]
	$Fc(CH_2)_7COCl$	C_6H_5OMe	$AlCl_3$/HCl	2-$CO(CH_2)_7Fc$	—	[130a]
$-(CH_2)_8COC_6H_4OMe$-*p*	PhCH=CHCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′,2-$(COCH{=}CHPh)_2$	10	[130a]
Диферроценильные соединения						
-Fc	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; 2-COMe; 1′,1″-$(COMe)_2$; ?,?-$(COMe)_2$; 1′,1″,?-$(COMe)_3$	14; 1; 46; — 6	[221—223]
	$(MeCO)_2O$		H_3PO_4	1′-COMe; 2-COMe; 3-COMe; 1′,1″-$(COMe)_2$; ?,?-$(COMe)_2$	—	[252, 253]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COPh; 1′,1″-$(COPh)_2$	58; 5	[223, 254]
$-C_5H_4FeC_5H_4COPh$-1′	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1″-COMe	41	[254]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1″-COPh	26	[254]
$-CH_2$—Fc	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	H_3PO_4	2-COMe; 1′,1″-$(COMe)_2$; 2,2′-$(COMe)_2$	7; 6,4; 3	[12]
	Fc—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-CO—Fc; 2-CO—Fc; 3-CO—Fc	6; 6; 5	[255]
-CH(Me)CH(Me)—Fc	$(MeCO)_2O$	$(MeCO)_2O$	H_3PO_4	?-COMe	62	[255a]
-CH=CH—Fc	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	H_3PO_4	—$CH{=}CHC_5H_4FeC_5H_4COMe$;	4,5	[12]
-CO—Fc	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; 1′,1″-$(COMe)_2$	70 9	[12, 256]
	CH_2—CO | >O CH_2—CO	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2CH_2COOH$; 1′,1″-$(COCH_2CH_2COOH)_2$	50; 50	[256]
	$MeOOCCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2CH_2COOH$ 1′,1″-$(COCH_2CH_2COOH)_2$	50 10	[256]

-COCH=CH—Fc	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; 1″-COMe; 1′,1″-$(COMe)_2$	42; 3,5; 2	[220]
[структурная формула] Fc	MeCOCl $(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2 CH_2Cl_2	$AlCl_3$ H_3PO_4	1′,1″-$(COMe)_2$ 1′-COMe		[257] [257]
-P(Ph)Fc	MeCOCl	—	$AlCl_3$	1′,1″-$(COMe)_2$		[258]
-P(O)(Ph)Fc	MeCOCl	—	$AlCl_3$	1′,1″-$(COMe)_2$		[258]
	PhCOCl	—	$AlCl_3$	1′,1″-$(COPh)_2$		[258]
Ферроценильные производные гетероциклов						
$-CH_2-$(2-фурил)	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	H_3PO_4	Fc—CH_2—(2,5-фурилен)—COMe;	40;	[12]
				$MeCOC_5H_4FeC_5H_4-CH_2-$(2,5-фурилен)—COMe	4	
-CH=CH—(2-фурил)	MeCOCl	—	$SnCl_4$	Fc—CH=CH—(2,5-фурилен)—COMe	0,6	[12]
	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	H_3PO_4	Fc—CH=CH—(2,5-фурилен)—COMe	14	[12]
-CO—(2-фурил)	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	65	[12]
-COCH=CH—(2-фурил)	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe;	1,4;	[220]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Раствори-тель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
$-COCH=CH-C_4H_3O$ (фурановое кольцо)	$MeCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$Fc-COCH=CH-C_4H_2O-COMe$ (фурановое кольцо)	17	[220]
$-CH=CHCO-C_4H_3O$ (фурановое кольцо)	$MeCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe;	29;	[220]
				2-COMe;	7,2;	
				$Fc-CH=CHCO-C_4H_2O-COMe$ (фурановое кольцо)	4,3	
$-CH_2-C_4H_3S$ (тиофеновое кольцо)	$MeCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$Fc-CH_2-C_4H_2S-COMe$; (тиофеновое кольцо)	—	[68]
				$MeCOC_5H_4FeC_5H_4-CH_2-C_4H_2S-COMe$ (тиофеновое кольцо)	—	
	$MeCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$MeCOC_5H_4FeC_5H_3(COMe)-CH_2-C_4H_2S-COMe$ (тиофеновое кольцо)	92	[68]
	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	H_3PO_4	$Fc-CH_2-C_4H_2S-COMe$; (тиофеновое кольцо)	14	[12]
				$MeCOC_5H_4FeC_5H_4-CH_2-C_4H_2S-COMe$ (тиофеновое кольцо)	10	
$-CH=CH-C_4H_3S$ (тиофеновое кольцо)	$MeCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$Fc-CH=CH-C_4H_2S-COMe$; (тиофеновое кольцо)	12;	[12]

				$MeCOC_5H_4FeC_5H_4$—CH=CH—C_4H_2S—COMe	4	
	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	H_3PO_4	Fc—CH_2CH_2—C_4H_2S—COMe	16	[12]
-CO—C_4H_3S	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	62	[12]
	$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-$COCH_2Ph$	85	[219]
-COCH=CH—C_4H_3S	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	11	[220]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Fc—COCH=CH—C_4H_2S—COMe	11	[220]
-CH=CHCO—C_4H_3S	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; 1′,2-$(COMe)_2$; Fc—CH=CHCO—C_4H_2S—COMe	40; 4,2; 0,3	[220]
-CH=CHCO—(N-Me-пиррол-2-ил)	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$R'C_5H_4FeC_5H_4CH=CR''CO$—(N-Me-пиррол-2-ил, R) R′ = R″ = H, R = 5-COMe; R′ = R″ = H, R = 4-COMe; R′ = COMe, R″ = R = H; R′ = R = H, R″ = COMe; R′ = H, R″ = COMe; R = 4-COMe	 11; 15; — — —	[258a]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель R	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции *	Выход, %	Литература
Азотсодержащие и другие ферроцены						
-NHCOMe	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	37	[19]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	BF_3	1′-COMe; 2-COMe	69; 3,3	[19]
	$(MeCO)_2O$	—	H_3PO_4	1′-COMe	17	[216]
	$Si(OCOMe)_4$	C_6H_6	$SnCl_4$	1′-COMe	30	[19]
-NHCOOMe	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe; 2-COMe	50; 5	[19]
-NHCOOEt	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	BF_3	1′-COMe; 2-COMe	50; 5	[19]
$-N(CO)_2C_6H_4$	$(MeCO)_2O$	—	H_3PO_4	1′-COMe; 2- или 3-COMe	40; 7	[216]
$-CONH_2$	MeCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	1′-COMe	61	[246]
$-CONPh_2$	MeCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	1′-COMe	74	[246]
	PhCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	1′-COPh	72	[246]
-CN	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	100	[19]
	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COEt	93	[55]
$-CH_2CONH_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	—	[19]
	$(MeCO)_2O$	—	—	1′-COMe; 2-COMe		[19]
	$(MeCOO)_4Si$	—	—	1′-COMe 2-COMe		[19]
-COOMe	MeCOCl	CCl_4	$AlCl_3$	1′-COMe	80	[217a, 259, 260]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1′-COMe; 2-COMe	66; 11	[217a]
	EtCOCl	CCl_4	$AlCl_3$	1′-COEt	88	[259]
	PrCOCl	CCl_4	$AlCl_3$	1′-COPr	80	[259, 260]
	PhCOCl	CCl_4	$AlCl_3$	1′-COPh	85	[259]

-COCl	Fc—COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	O C Fe Fe C O	—	[229]
-OMe	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	51	[224, 225]
				FcCOMe	—	
	$(MeCO)_2O$	—	H_3PO_4/P_2O_5	2-COMe (с примесью других изомеров)	45	[225]
-SMe	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Fc—H	—	[224]
				$Fc(C_5H_4SMe)_2$	—	
-Cl	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	81	[19]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Fc—H	—	[224]
	MeCOCl	$CHCl_3$	$AlCl_3$	1′-COMe	57	[261]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$1',3-(COMe)_2$	—	[204a]
	$(MeCO)_2O$	—	H_3PO_4/P_2O_5	1′-COMe	61	[262]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1′-COMe	49	[263]
-Br	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	75	[19]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$1',3-(COMe)_2$	—	[204a]
	$(MeCO)_2O$	—	H_3PO_4	1′-COMe	54	[264]
	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COEt	60	[55]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COPh	55	[254]
-J	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Fc—H;	—	[19]
				Fc—COMe;	1;	
				$Fe(C_5H_4COMe)_2$	15	
$-C(CF_3)_2OH$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$1,1'-(COMe)_2$	19	[265]
$-PPh_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	—	1′-COMe	—	[258]

Таблица 4. Ацилирование ди- и полизамещенных ферроценов

$$FeC_{10}H_{10-n}(R)_n + R'COX \longrightarrow FeC_{10}H_{9-n}(R)_nCOR'$$

Заместитель R в исходном соединении	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции	Выход, %	Литература
Дизамещенные ферроцены						
1,1'-(Me)$_2$	CD_3COCl	—	$AlCl_3$	?-COMe	—	[266]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	24;	[218, 267]
				3-COMe;	47;	
				2,2'-$(COMe)_2$;	—	
				3,3'-$(COMe)_2$;	—	
				2,3'-$(COMe)_2$	—	
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	?-COMe;	—	[200]
				?-$(COMe)_2$;	—	
				?-$(COMe)_3$	—	
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	—	[32]
				3-COMe	—	
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2,2'-$(COMe)_2$;	—	[268]
				3,3'-$(COMe)_2$	—	
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	BF_3	2-COMe	21	[204, 226]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	3-COMe	34	[204, 226]
	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COEt;	18;	[55]
				3-COEt	44	
	CH_2—CO	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-$COCH_2CMe_2COOH$;	—	[269]
	| >O			3-$COCH_2CMe_2COOH$;	—	
	CMe_2—CO			2-$COCMe_2CH_2COOH$;	—	
				3-$COCMe_2CH_2COOH$	—	
	CH_2—CO	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-$COCH_2CPh_2COOH$;	—	[269]
	| >O			3-$COCH_2CPh_2COOH$	—	
	CPh_2—CO					
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COPh;	—	[229]
				3-COPh	—	
	o-ClC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COC_6H_4Cl-*o*;	—	[186]
				3-COC_6H_4Cl-*o*	—	

1,1′-$(Me)_2$	Ph_2NCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	?-$CONPh_2$	46	[204]
1,2-$(Me)_2$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1′-COMe;	40;	[266]
				3-COMe;	29;	
				4-COMe	20	
1,3-$(Me)_2$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	1′-COMe;	44;	[266]
				2-COMe;	7;	
				5-COMe	25	
1,1′-$(Et)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	10;	[202, 205, 267, 270]
				3-COMe	29	
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	?-$(COMe)_2$	70—80	[212, 271, 272]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$, H_3PO_4	2-COMe;	—	[272, 273]
				3-COMe	—	
	CH_2—CO | O CH_2—CO	—	$AlCl_3$	2-$COCH_2CH_2COOH$;	—	[274]
				3-$COCH_2CH_2COOH$	—	
	$MeOOCCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-$COCH_2CH_2COOH$;	—	[205]
				3-$COCH_2CH_2COOH$	—	
1,2-$(Et)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe;	—	[271]
				3-COMe;	—	
				4-COMe	—	
1,1′-$(i\text{-}Pr)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	—	[32, 218]
				3-COMe	—	
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	—	[32, 218]
				3-COMe	—	
1,1′-$(t\text{-}Bu)_2$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	2-COMe;	3;	[266]
				3-COMe	29	
	EtCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COEt;	4;	[108]
				3-COEt	62	
	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COEt;	16, 8;	[55]
				3-COEt	64, 8	
	$CH_2{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	3-$COCH{=}CH_2$;	20;	[84]
				3,3′-(—$COCH_2CH_2$—)	14	
	$PhCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-$COCH_2Ph$;	3;	[108]
				3-$COCH_2Ph$	51	

Таблица 4 (продолжение)

Заместитель R в исходном соединении	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции	Выход, %	Литература
1,1′-$(Ph)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	—	[217, 218]
				3-COMe	—	
				C_6H_4COMe-*p*	—	
	o-ClC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COC_6H_4Cl-*o*;	67;	[186]
				3-COC_6H_4Cl-*o*;	—	
				?-$C_6H_4COC_6H_4Cl$;	8;	
				?-$(COC_6H_4Cl$-*o*$)_2$	—	
1,1′-$(C_6H_4Br$-*p*$)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	—	[217]
				3-COMe	—	
1,1′-$(C_6H_4OMe$-*p*$)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	—	[217]
				3-COMe	—	
1,1′-$(C_6H_4NO_2$-*p*$)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Не ацилируется	—	[168]
1,1′-$(CH_2OH)_2$	$Fe(C_5H_4COCl)_2$	MeC_6H_5	C_5H_5N	Полиэфиры	—	[275]
1,2-$(COMe)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Не ацилируется	—	[162]
1,1′-$(COMe)_2$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	» »	—	[168]
1-Me-3-COPr	$(EtCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COEt;	79	[55]
1-Et-1′-COPh	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	14;	[219]
				3-COMe	36	
1-Et-1′-CO—C_4H_3S (2-тиенил)	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	16;	[219]
				3-COMe	40	
1-Et-1′-$COCH_2Ph$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	14;	[219]
				3-COMe	45	
1-CH_2Ph-1′-$COCH_2Ph$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	6;	[219]
				3-COMe	64	
1,1′-$(CH_2—C_4H_3S)_2$ (2-тиенил)	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	$(MeCO—C_4H_2S—CH_2C_5H_4)_2Fe$	—	[68]
$(FeC_{10}H_8CH_2)_n$	$(MeCO)_2O$	C_6H_6	$AlCl_3$	?-COMe	40	[276]
	$(EtCO)_2O$	C_6H_6	$AlCl_3$	?-COEt	38	[276]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	?-COPh	42	[277]

	PhCOCl	C_6H_6	$AlCl_3$	?-COPh	—	[277]
	$(PhCO)_2O$	C_6H_6	$AlCl_3$	?-COPh	50	[276]
	$C_6H_4(CO)_2O$	C_6H_6	$AlCl_3$	Нерастворимые соединения	67	[276]
1,1′-[—$(CH_2)_3$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	32;	[127, 267,
				3-COMe	51	278—280]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2,2′-$(COMe)_2$;	—	[206]
				3,3′-$(COMe)_2$;	—	
				2,3′-$(COMe)_2$	—	
	MeCOCl (избыток)	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	3,4′-$(COMe)_2$;	—	[281]
				2,3′-$(COMe)_2$;	—	
				2,4′-$(COMe)_2$;	—	
				2,5′-$(COMe)_2$;	—	
				3,4-$(COMe)_2$.	—	
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	26;	[282]
				3-COMe;	44;	
				3,4-$(COMe)_2$	4	
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	BF_3	2-COMe	65	[226]
	EtCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COEt;		[84, 279]
				3-COEt		
	$ClCH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-$COCH_2CH_2Cl$;		[84]
				3-$COCH_2CH_2Cl$		
	$CH_2{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COEt;	10;	[84]
				3-$COCH{=}CH_2$;	1;	
				3-COEt;	13;	
				Fe, O	12;	

Таблица 4 (продолжение)

Заместитель R в исходном соединении	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции	Выход, %	Литература
1,1′-[—$(CH_2)_3$—]	$CH_2{=}CHCOCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	Fe O	3	[84]
	PhCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COPh;	—	[279]
				3-COPh	—	
	o-ClC_6H_4COCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COC_6H_4Cl-*o*;	—	[186]
				3-COC_6H_4Cl-*o*	—	
	$ClCOCH_2CH_2COOMe$		$AlCl_3$	2-$COCH_2CH_2COOH$;	—	[279]
				3-$COCH_2CH_2COOH$	—	
	Ph_2NCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	2-$CONPh_2$	16	[283]
1,1′-[—$(CH_2)_4$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	33	[267, 278,
				3-COMe	56	280]
	$(MeCO)_2O$	—	$BF_3 \cdot Et_2O$	2-COMe;	34;	[284]
				3-COMe	56	
1,1′-[—$(CH_2)_5$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	25;	[267, 278,
				3-COMe	55	280, 284a]
	MeCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	3,3′-$(COMe)_2$;	—	[285, 284a]
				2,3′-$(COMe)_2$;	—	
				2,4′-$(COMe)_2$	—	
	$(MeCO)_2O$	—	$BF_3 \cdot Et_2O$	2-COMe;	27;	[284]
				3-COMe	57	
1,1′-[—$(CH_2)_2CHPh(CH_2)_2$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	α-COMe;	8;	[267]
				α′-COMe;	13;	
				β-COMe	55	

Fe	MeCOCl	—	$AlCl_3$	2-COMe; 3-COMe	33; 67	[286]
1,1′-[—$C_5H_4FeC_5H_4$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe ?-$(COMe)_2$ (смесь 4-х изомеров)	10; 22	[287]
1,2-[—$(CH_2)_3$CO—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1′-COMe	32	[213]
1,1′-[—$(CH_2)_3$CO—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe; 3′-COMe	— —	[280]
1,1′-[—$(CH_2)_4$CO—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe; 3′-COMe	— —	[280]
1,1′-[—$(CH_2)_5$CO—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe; 3′-COMe	— —	[280]
?-Et-?-[$CH_2CH_2(Et)C_5H_3FeC_5H_5$]	$(MeCO)_2O$	$(MeCO)_2O$	H_3PO_4	1′-COMe	40	[255a]
Три- и полизамещенные ферроцены						
1,1′,2-$(Et)_3$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2′-COMe; 3-COMe; 4-COMe	— — —	[271]
1,1′,3-$(Et)_3$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe; 3′-COMe; 4-COMe; 2′-COMe	— — — —	[271]
1,1′,3,3′-$(Et)_4$	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe; 5-COMe	— —	[271]
2-COMe-1,1′-[—$(CH_2)_3$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2,3′-$(COMe)_2$; 2,4′-$(COMe)_2$; 2,5′-$(COMe)_2$	— — —	[281]
	MeCOCl	CH_2Cl_2	BF_3	2,3′-$(COMe)_2$	—	[281]
	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	BF_3	2,3′-$(COMe)_2$; 2,5′-$(COMe)_2$	— —	[281]
3-COMe-1,1′-[—$(CH_2)_3$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	3,4′-$(COMe)_2$;	—	[281]

Таблица 4 (окончание)

Заместитель R в исходном соединении	Ацилирующий агент	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции	Выход, %	Литература
3-COMe-1,1′-[—$(CH_2)_3$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2,3′-$(COMe)_2$;	—	[281]
				2,4′-$(COMe)_2$;	—	
				3,4-$(COMe)_2$	—	
2-COCH=CHPh-1,1′-[—$(CH_2)_3$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2′,3-$(COMe)_2$;	60	[281]
				3,5′-$(COMe)_2$;	—	
				2′,5′-$(COMe)_2$	—	
3-COCH=CHPh-1,1′-[—$(CH_2)_3$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2,3′-$(COMe)_2$;	—	[281]
				2,4′-$(COMe)_2$;	—	
				3′,4′-$(COMe)_2$	—	
2-COMe-1,1′-[—$(CH_2)_5$—]	MeCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	3′-COMe;	—	[285]
				4′-COMe	—	
3-COMe-1,1′-[—$(CH_2)_5$—]	MeCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	2′-COMe;	—	[285]
				3′-COMe;	—	
				5′-COMe	—	
	$ClCH_2CH_2COCl$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	?-$COCH_2CH_2Cl$	—	[285]
3-COCH=CHC_6H_4Cl-*p*-1,1′-[—$(CH_2)_5$—]	MeCOCl	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2′-COMe;	10;	[284a]
				3′-COMe	12	
1,1′,2,2′-[—$(CH_2)_3$—]$_2$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	3-COMe;	41;	[282]
				4-COMe	30	
1,1′,3,3′-[—$(CH_2)_3$—]$_2$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	21;	[282]
				4-COMe	60	
	Ph_2NCOCl	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	?-$CONPh_2$	57	[283]
1,1′,2,2′,4,4′-[—$(CH_2)_3$—]$_3$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	3-COMe;	82;	[282]
				?-$(COMe)_2$	3	
1,1′,3,3′,4,5′-[—$(CH_2)_3$—]$_3$	$(MeCO)_2O$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	2-COMe;	—	[282]
				2′-COMe;	—	
				4′-COMe;	40;	
				?-$(COMe)_2$	5	

Неясно, обусловлено ли пассивирование ферроценового ядра влиянием N-ациламиногруппы или ее комплекса с кислыми реагентами [157].

В циклопентадиенильном кольце, имеющем электроноакцепторный заместитель, положение 2 более активно, чем положение 3. Такое заключение вытекает как из экспериментальных данных, так и из расчета по методу молекулярных орбиталей, проведенному для производных ферроцена с электроноакцепторными заместителями [161, 162, 217, 217а].

Ацилирование моноарилферроценов дает смесь 1,1'-, 1,2- и 1,3-изомеров, в которой содержится больше других 1,1'- и меньше 1,3-изомеров. В формуле V приведены относительные активности различных положений в фенилферроцене, полученные в работе [217].

0,47 0,77 — Ph; Fe; 1,0 — V

1,00 1,11 — C_6H_4Br-*p*; Fe; C_6H_4Br-*p* — VI

1,00 1,66 — Ph; Fe; Ph — VII

1,00 1,95 — C_6H_4OMe-*p*; Fe; C_6H_4OMe-*p* — VIII

При конкурирующем ацетилировании эквимолекулярных количеств ферроцена и фенилферроцена получается смесь, содержащая ацетилферроцен и ацетилфенилферроцен в отношении 5 : 1 [28].

Гетероаннулярные диарилферроцены при ацетилировании [131, 217, 218] образуют смесь 1,2- и 1,3-ацетилдиарилферроценов. Активность положений 2 и 3 изменяется в зависимости от заместителей в *п*-положении фенильного ядра [217] (см. формулы VI—VIII). Диацетилферроцены, как 1,1'-, так и 1,2-изомер, не ацилируются [162, 168], не удалось проацилировать также $Fe(C_5H_4C_6H_4NO_2\text{-}p)_2$ [168].

Осуществлено ацилирование большой серии ацилферроценов Fc—COR, где R — алкильные, алкенильные, арильные, гетероциклические и другие группы; с хорошими выходами получены разнообразные гетероаннулярные диацилферроцены (см. табл. 3). При ацилировании кетонов Fc—COMe, Fc—CH=CHCOR и Fc—CH=CHCOPh наряду с гетероаннулярным изомером выделен с небольшим выходом гомоаннулярный 1,2-изомер [55, 219, 220]. При ацилировании ферроценилкетонов, содержащих тиофеновый или фурановый цикл, отмечено [12, 68], что наиболее реакционноспособным оказывается свободное α-положение гетероцикла.

Ацетилирование диферроценила дает смесь моно- (IX и X), ди- (XI) и триацетилированных (XII) диферроценилов с выходами 1, 14, 46 и 6% соответственно, кроме того, выделено соединение с неустановленным положением ацетильных групп [221—223].

Fe Fe —MeCOCl, $AlCl_3$→ IX (COMe) + X (COMe) + XI (MeOC, COMe) + XII (MeOC, COMe, COMe)

6 Заказ № 2079

При ацилировании иодферроцена иод отщепляется и образуется диацетилферроцен и небольшие количества моноацетилферроцена [19]. Метоксиферроцен в условиях реакции Фриделя—Крафтса частично превращается в ферроцен и диметоксиферроцен. Аналогичное превращение претерпевает метилтиоферроцен [224, 225].

Хлорферроцен и метиловый эфир ферроценкарбоновой кислоты также ацилируются преимущественно в свободное Ср-кольцо с хорошими выходами.

1,1'-Ацил(карбометокси)ферроцены [259]. К раствору 0,085 моля хлорангидрида соответствующей карбоновой кислоты в 100 *мл* абс. CCl_4 добавляют при охлаждении и перемешивании 0,148 моля $AlCl_3$, затем в течение 30 мин. прибавляют раствор 0,037 моля метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты в 90 *мл* CCl_4. Перемешивание продолжают 1 час при комнатной температуре. Затем смесь обрабатывают водой и экстрагируют эфиром. Остаток после отгонки эфира и CCl_4 растворяют в смеси петролейного эфира и бензола (1 : 1) и хроматографируют на колонке с Al_2O_3. Метиловые эфиры замещенных ферроценкарбоновых кислот элюируют эфиром и перекристаллизовывают из гексана.

	Т. пл., °C	Выход, %
$MeCOC_5H_4FeC_5H_4COOMe$	102—102,5	80
$EtCOC_5H_4FeC_5H_4COOMe$	64—65	88
н-$PrCOC_5H_4FeC_5H_4COOMe$	57,5—58,5	80
$PhCOC_5H_4FeC_5H_4COOMe$	79,5—80,5	85

1,1'-Хлор(ацетил)ферроцен [262]. Смесь 5 *г* хлорферроцена, 40 *мл* уксусного ангидрида, 9,6 *г* 85%-ной H_3PO_4 и 4,8 *г* P_2O_5 нагревают при перемешивании в течение 10 мин. на кипящей водяной бане. Затем охлаждают, выливают в раствор соды и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. Эфир отгоняют. Остаток растворяют при нагревании в петролейном эфире и хроматографируют на Al_2O_3. Петролейным эфиром вымывают непрореагировавший хлорферроцен (0,58 *г*), эфиром — 1,1'-хлор(ацетил)ферроцен. Выход, 1,1'-хлор(ацетил)ферроцена составляет 3,6 *г* (61%), т. пл. 62—63 °C (из гексана).

2,4-Динитрофенилгидразон 1,1'-хлор(ацетил)ферроцена имеет т. пл. 159—161 °C.

Осуществлено ацилирование большого количества дизамещенных ферроценов (преимущественно гетероаннулярных). При моноацилировании диалкилферроценов образуются обычно смеси трех изомеров (см. табл. 4). Дизамещенные ферроцены с двумя сильными электроноакцепторными заместителями не ацилируются.

Изучено (см. табл. 4) ацилирование серии мостиковых ферроценов (ферроценофанов).

Г. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Внутримолекулярное ацилирование ферроценов исследовано довольно обстоятельно. Сначала интерес к этой реакции был связан со стремлением синтезировать ферроценовые аналоги антрахинона, а затем с изучением мостиковых ферроценов — ферроценофанов.

Ферроценилкетонокислоты, получающиеся при реакции ферроцена с ангидридами двухосновных карбоновых кислот или с моногалогенангидридами этих кислот, не циклизуются [128], подобно аналогично построенным кетонокислотам бензольного ряда. ω-Ферроценилкарбоновые кислоты, образующиеся после восстановления карбонильной группы до метиленовой, претерпевают внутримолекулярное ацилирование.

ω-Ферроценилмасляная кислота (XIII) при циклизации дает α-кето-1,2-тетраметиленферроцен (XIV).

Описано получение соединения XIV из ферроцена и бутиролактона в гептане в присутствии $AlCl_3$ [288а]. Замещенные ω-ферроценилмасляные кислоты при циклизации также образуют только гомоаннулярные кетоны (см. табл. 5). Ди(ω-карбоксипропил)ферроцен (XV) при нагревании с полифосфорной кислотой превращается в *бис*-(α-кето-1,2-тетраметилен)ферроцен

(XIII) → (XIV)

(XVI). Строение дикетона XVI доказано восстановлением его по Клемменсену в *бис*-(1,2-тетраметилен)ферроцен (XVII), который идентичен с соединением, полученным при гидрировании дииденилжелеза (XVIII) [128, 289].

(XV) → (XVI) —Zn, HCl→ (XVII) ←H_2— (XVIII)

ω-Ферроценилпропионовая кислота (XIX) при внутримолекулярном ацилировании превращается в гетероаннулярный кетон — 1,1′-(α-кетотриметилен)ферроцен (XX) [129, 290, 291].

(XIX) —$(CF_3CO)_2O$, CH_2Cl_2→ (XX)

1,1′-(α-Кетотриметилен)ферроцен [291]. 9,50 *г* (0,037 моля) ω-ферроценилпропионовой кислоты, 95 *г* (0,45 моля) трифторуксусного ангидрида и 400 *мл* четыреххлористого углерода перемешивают в течение 4,5 час. под азотом при комнатной температуре в колбе, обернутой алюминиевой фольгой. Затем смесь выливают в раствор бикарбоната натрия. Водный слой экстрагируют хлористым метиленом. Объединенные органические вытяжки промывают водой, 2*N* раствором KOH и снова водой и сушат сульфатом магния. После удаления растворителя остается 7,90 *г* (90% от теорет.) 1,1′-(α-кетотриметилен)ферроцена (т. пл. 138—143 °С), который перекристаллизовывают из гексана и получают 7,06 *г* (81%) чистого 1,1′-(α-кетотриметилен)ферроцена (т. пл. 146—147 °С).

Некоторые замещенные ω-ферроценилпропионовые кислоты, например $Fc—CH_2CH(Ph)COOH$ (XXI), претерпевают как гетеро-, так и гомоаннулярную циклизацию.

(XXI) → гетероаннулярный кетон + гомоаннулярный кетон

Изучена циклизация различных замещенных ферроценилпропионовых, ферроценилмасляных, ферроценилвалериановых кислот и многочисленных ферроценовых соединений, имеющих наряду с карбоксилсодержащей группой другие заместители (табл. 5).

Описано внутримолекулярное ацилирование S-ферроценилметилтиогликолевой кислоты $Fc—CH_2SCH_2COOH$ последовательным действием хлористого оксалила и четыреххлористого олова [292].

Таблица 5. Внутримолекулярное ацилирование производных ферроцена

Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
ω-Ферроценилпропионовые кислоты					
$—CH_2CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2CH_2CO—$	90	[129, 226, 291]
	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2CH_2CO—$	88	[127, 194, 292—295]
		$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,1′-$—CH_2CH_2CO—$	17	[129, 290, 291, 296]
	CH_2Cl_2	$AlCl_3$, PCl_5	1,1′-$—CH_2CH_2CO—$	33	[291, 297]
$—CH(Me)CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH(Me)CH_2CO—$	75	[298, 299]
		$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,1′-$—CH(Me)CH_2CO—$	32	[298]
$—CH_2CH(Me)COOH$		$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2CH(Me)CO—$		[300]
$—CH(Me)CH(Me)COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH(Me)CH(Me)CO—$	41	[298]
$—CH_2CMe_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2C(Me)_2CO—$; 1,1′-$—CH_2C(Me)_2CO—$	—	[127]
$—CH_2CH(Et)COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(Et)CO—$; 1,1′-$—CH_2CH(Et)CO—$	—; —	[301, 302]
$—CH_2CH(i\text{-}Pr)COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(i\text{-}Pr)CO—$; 1,1′-$—CH_2CH(i\text{-}Pr)CO—$	98; —	[301—303]
$—CH_2CH(n\text{-}Bu)COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2CH(n\text{-}Bu)CO—$	—	[302]
$—CH_2CH(Bu)COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(Bu)CO—$; 1,1′-$—CH_2CH(Bu)CO—$	—; —	[301]
$—CH(Ph)CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH(Ph)CH_2CO—$	—	[304]
	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,1′-$—CH(Ph)CH_2CO—$	21	[298]
$—CH_2CH(Ph)COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(Ph)CO—$	—	[203, 294, 300, 301, 305]
	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2CH(Ph)CO—$	88	[306]
$—CH(C_6H_4COOH\text{-}o)CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH(C_6H_4COOH\text{-}o)CH_2CO—$	—	[299]

$—CH_2CH[C_6H_3(OMe)_2\text{-}3,4]COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2CH[C_6H_3(OMe)_2\text{-}3,4]CO—$	—	[194]
$—CH_2CH(CH_2Ph)COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(CH_2Ph)CO—$; 1,1′-$—CH_2CH(CH_2Ph)CO—$	— 79	[294, 301, 302, 307]
$—CH(Fc)CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH(Fc)CH_2CO—$	60	[256]
$—CH_2CH(CH_2Fc)COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2CH(CH_2Fc)CO—$;	80;	[294, 305, 307]
			O Fe Fe O	12	
$—CH_2C(CH_2Fc)_2COOH$	$(F_3CCO)_2O$	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2C(CH_2Fc)_2CO—$	66	[126]
$—CH_2C(CH_2Fc)(COOH)_2$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CH_2C(COOH)(CH_2Fc)CO—$;	35	[308]
$—CH_2C(CH_2Fc)(COOEt)COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2C(COOEt)(CH_2Fc)CO—$; 1,1′-$—CH_2C(COOEt)(CH_2Fc)CO—$	29; 47	[308]
ω-Ферроценилмасляные кислоты					
$—CH_2CH_2CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—(CH_2)_3CO—$	94	[129, 226, 290, 291, 293, 309]
	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$—(CH_2)_3CO—$	44	[128, 129, 134, 290, 291]
$—CH_2CH_2CH_2COCl$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1,2-$—(CH_2)_3CO—$; 1,1′-$—(CH_2)_3CO—$	42; 6,5	[310]
$—CH(Me)CH_2CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH(Me)CH_2CH_2CO—$ (*экзо*- и *эндо*-изомеры)	90; 10	[311]
$—CH_2CH(Me)CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(Me)CH_2CO—$	—	[312—314]
	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$—CH_2CH(Me)CH_2CO—$	—	[293]
$—CH_2CH_2CH(Me)COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH_2CH(Me)CO—$	—	[83, 312, 314]
	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$—CH_2CH_2CH(Me)CO—$	—	[293]
$—CH_2CH(COMe)CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(COMe)CH_2CO—$	63	[294, 307]
$—CH_2CH(i\text{-}Pr)CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(i\text{-}Pr)CH_2CO—$	—	[71]
$—CH_2CH_2CH(i\text{-}Pr)COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH_2CH(i\text{-}Pr)CO—$	—	[71]
$—CH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2CO—$ (*эндо*- и *экзо*-изомеры)	—	[79, 86]

* Формулы сложных ферроценовых соединений написаны полностью. ** Аномальные продукты реакции иногда написаны полностью.

Таблица 5 (продолжение)

Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
$-CH_2CH_2CH(t\text{-}Bu)COOH$	$(F_3CCO)_2O$	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$-CH_2CH_2CH(t\text{-}Bu)CO-$ (*экзо*- и *эндо*-изомеры)	—	[79, 86]
$-CH_2CH(Ph)CH_2COOH$		$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$-CH_2CH(Ph)CH_2CO-$	—	[136, 293, 313]
$-CH_2CH_2CH(Ph)COOH$		$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$-CH_2CH_2CH(Ph)CO-$	—	[136, 293]
$-CH_2C(Ph)(Me)CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$-CH_2C(Ph)(Me)CH_2CO-$ (смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров)	—	[157, 316]
$-CH_2CH_2C(Ph)(Me)COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$-CH_2CH_2C(Ph)(Me)CO-$ (смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров)	—	[157, 315, 316]
$-CH_2CH_2C(Me)_2COOH$		$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$-CH_2CH_2C(Me)_2CO-$	—	[293]
$-CH_2CH_2C(Ph)_2COOH$	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$-CH_2CH_2C(Ph)_2CO-$	—	[293]
$-CH_2CH(CH_2Fc)COCOOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$-CH_2CH(CH_2Fc)COCO-$	—	[306]
$-CH(CH_2COOH)CH_2CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	O, Fe, O; O, Fe, O	—	[299, 317]
$-CH(CH_2COOEt)CH_2CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$-COCH_2CH_2CH(CH_2COOEt)-$	—	[317]

$—CH_2C(CH_2Fc)(COOH)CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	Fc; O; Fe; O (structural formula)	—	[75, 126]
$—C(Ph)=C(COOMe)CH_2COOH$	$C_2H_4Cl_2$	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—COCH_2C(COOMe)=C(Ph)—$	—	[324]
	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$—COCH_2C(COOMe)=C(Ph)—$;	—	[324]
			COOMe; $—C=C—CH_2—CO$ (structural formula)	—	
$—C=CCOO$ / Ph $CH_2—CO$	$C_2H_4Cl_2$	$AlCl_3$	1,2-$—COCH_2C(COOMe)=C(Ph)—$	70	[324]
ω-Ферроценилвалериановые и другие кислоты					
$—(CH_2)_4COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—(CH_2)_4CO—$	28	[129, 290, 291]
	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$—(CH_2)_4CO—$	14	[129, 290, 291]
$—CH_2CH(Me)CH_2CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(Me)CH_2CH_2CO—$	—	[293]
$—CH_2CH_2CH(Me)CH_2COOH$	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$—CH_2CH_2CH(Me)CH_2CO—$	—	[293]
$—CH_2CH(Ph)CH_2CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH(Ph)CH_2CH_2CO—$	—	[293]
$—CH_2CH_2CH_2CH(Ph)COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	$[Fc(CH_2)_3CH(Ph)CO]_2O$	—	[293]
	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,1'-$—(CH_2)_3CH(Ph)CO—$	—	[293]
$—COC_6H_4COOH$-*o*	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$ или H_2SO_4	$O=C—O$, $O—C=O$; Fc, Fc (structural formula)	—	[93, 128]

Таблица 5 (продолжение)

Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
$—COC_6H_4COOMe$-*o*	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$ или H_2SO_4	O=C—O O—C=O; —C——C—; Fc Fc	—	[93, 128]
$—COC_6H_4CH_2COOH$-*o*	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2-$—COC_6H_4CH_2CO$-*o* (бенз-1,2-ферроцено-4,5-циклогепта-диен-3,6)	—	[149, 150]
$—CH_2SCH_2COCl$	CH_2Cl_2	$SnCl_4$	1,2-$—CH_2SCH_2CO—$	—	[292]
$—CH_2C(Me)_2CH_2CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2C(Me)_2CH_2CH_2CO—$	—	[293]
$—CH_2CH_2CH_2C(Me)_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1,2-$—CH_2CH_2CH_2C(Me)_2CO—$	—	[293]
$—CHCH_2COOH$ (с заместителем $(CH_2)_3COOH$ у CH)	—	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$—CHCH_2CO—$ (с заместителем $(CH_2)_3COOH$ у CH)	—	[318]
$—(CH_2)_5COOH$	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	??$—(CH_2)_5CO—$ $H[C_{10}H_8Fe(CH_2)_5CO]_3OH$	11	[290, 291]
$—CH—CH_2$ / $CH_2—CH_2$ >$CHCOOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	1,2-($—CH—CH_2$ / $CH_2—CH_2$ >$CHCO—$)	73	[118]
$—C_6H_4COOH$-*o*	CH_2Cl_2	$(COCl)_2$	1,2-$—C_6H_4CO—$	11	[319, 320]
$—CH_2C_6H_4COOH$-*o*	—	PCl_5	1,2-$—CH_2C_6H_4CO—$	—	[321]
	—	PCl_3	1,2-$—CH_2C_6H_4CO—$	—	[322]
$—CH_2CH_2C_6H_4CH_2COOH$-*o*	$(F_3CCO)_2O$	Al_2O_3	1,2-$—CH_2CH_2C_6H_4CH_2CO—$	—	[324a]
Дизамещенные ферроцены					
1-Me-3-CH_2CH_2COOH	CH_2Cl_2	F_3CCOOH	4-Me-1,2-$—CH_2CH_2CO—$; 5-Me-1,2-$—CH_2CH_2CO—$	—; —	[230]
1-Me-1′-CH_2CH_2COOH	CH_2Cl_2	F_3CCOOH	1′-Me-1,2$—CH_2CH_2CO—$	—	[230]
	—	$(F_3CCO)_2O$	2-Me-1,1′-$—CH_2CH_2CO—$; 3-Me-1,1′-$—CH_2CH_2CO—$	6; 22	[283]
1-Me-2-$CH(Ph)CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	2-Me-1,1′-$—CH(Ph)CH_2CO—$	80	[325]
1-Me-2-$(CH_2)_3COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	1-Me-2,3-$—(CH_2)_3CO—$	57	[230—232]
1-Me-3-$(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1-Me-2,3-$—CO(CH_2)_3—$	51;	[231, 232]

			1-Me-3,4-—$(CH_2)_3CO$—	31	
1-Me-1'-$(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1-Me-1',2'-—$(CH_2)_3CO$—	—	[231, 232]
1-Me-2-CH(Ph)$(CH_2)_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	3-Me-1,2-—CH(Ph)$(CH_2)_2CO$—	10	[325]
1-Et-2-$(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1-Et-2,3-—$(CH_2)_3CO$—	—	[326]
1-Et-3-$(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1-Et-2,3-—$CO(CH_2)_3$—;	—	[326]
			1-Et-3,4-—$(CH_2)_3CO$—	—	
1-Et-1'-$(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1-Et-1',2'-—$(CH_2)_3CO$—	—	[326]
1-Fc-2-CH_2COOH	—	$(F_3CCO)_2O$	$OCOCF_3$ Fe Fe	—	[326a]
1-COCl-1'-COFc	$CHCl_3$	$AlCl_3$	1,1'-—$COC_5H_4FeC_5H_4CO$—	30	[109, 256]
1-CH_2Fc-1'-$(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1-CH_2Fc-1',2'-—$(CH_2)_3CO$—	—	[256]
	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1-CH_2Fc-1',2'—$(CH_2)_3CO$—	—	[256]
1-COFc-1'-$(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	1-COFc-1',2'-—$(CH_2)_3CO$—	3	[256]
CH_2COOH Fe	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	Fe O	95	[309]
O CH_2COOH Fe	—	$(F_3CCO)_2O$	O Fe O	79	[317]

Таблица 5 (продолжение)

Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
Fe CH_2CH_2COOH	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	Fe O *эндо* *экзо*	36 48	[309]
Fe CH_2COOH	—	$(F_3CCO)_2O$	Fe O	—	[518]
CH_2COOH Fe	—	$(F_3CCO)_2O$	Fe O	—	[327]
			O Fe	—	

CH_2CH_2COOH, Fe	—	$(F_3CCO)_2O$	O, Fe	—	[327]
$(CH_2)_3COOH$, Fe	—	$(F_3CCO)_2O$	O, Fe	—	[318]
1,2-$(CH_2CH_2COOH)_2$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	2-CH_2CH_2COOH-1,1′-—CH_2CH_2CO—	—	[328]
1,3-$(CH_2CH_2COOH)_2$	—	$(F_3CCO)_2O$	3-CH_2CH_2COOH-1,1′-—CH_2CH_2CO—	—	[208]
1,1′-$(CH_2CH_2COOH)_2$	—	$(F_3CCO)_2O$	1-CH_2CH_2COOH-1,1′-—CH_2CH_2CO—	—	[206, 208, 215,
			3-CH_2CH_2COOH-1,1′-—CH_2CH_2CO—	—	382, 329]
1,?-$(CH_2CH_2COOH)_2$	—	$(F_3CCO)_2O$	?-CH_2CH_2COOH-1,1′-—CH_2CH_2CO—	80	[206]
1,1′-$(CH_2CH_2COCl)_2$	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	1,1′,3,3′-(—CH_2CH_2CO—$)_2$;	33;	[206, 215, 270]
			1,2,1′,2′-(—$CH_2CH_2CO)_2$ (?);	2;	
			1,2,1′,5′-(—CH_2CH_2CO—$)_2$ (?);	2;	
			1,2,1′,4-(—CH_2CH_2CO—$)_2$	1	
1,1′-$(CH_2CH_2CH_2COOH)_2$	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,2,1′,2′-(—$CH_2CH_2CH_2CO$—$)_2$;	46	[147]
			1,2,1′,5′-(—$CH_2CH_2CH_2CO$—$)_2$	—	
	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	1,2,1′,2′-(—$CH_2CH_2CH_2CO$—$)_2$;	47	[291]
			1,2,1′,5′-(—$CH_2CH_2CH_2CO$—$)_2$	—	
1,1 -$(COC_6H_4COOH$-*o*$)_2$	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$ или $TiCl_4$	1,1′-[1,2-COC_6H_4CO-*o*$]_2$	—	[149a]
Три- и полизамещенные ферроцены. Производные ферроценофанов.					
1,1′-$(Et)_2$-3-$(CH_2)_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	1,1′-$(Et)_2$-3,3′-—CH_2CH_2CO—	44	[206]
1,1′-$(Et)_2$-3-$(CH_2)_3COOH$	—	$H_3PO_4 \cdot P_2O_5$	1,1′-$(Et)_2$-2,3-—$(CH_2)_3CO$—;	—	[205, 274]
			1,1′-$(Et)_2$-3,4-—$(CH_2)_3CO$—	—	

Таблица 5 (окончание)

Заместители в исходном производном ферроцена *	Растворитель	Катализатор	Ацил в продукте реакции **	Выход, %	Литература
$1,1'\text{-}(Et)_2\text{-}3,3'\text{-}(CH_2CH_2COOH)_2$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}(Et)_2\text{-}3,?\text{-}—CH_2CH_2CO—\text{-}3',?\text{-}$ $\text{-}CH_2CH_2COOH$	30	[212]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}2\text{-}CH_2CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}2,2'\text{-}—CH_2CH_2CO—$; $1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}2,3\text{-}—CH_2CH_2CO—$	19; 5	[282, 328]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}3\text{-}CH_2CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}3,3'\text{-}—CH_2CH_2CO—$	71	[206, 208, 215, 282]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}?\text{-}CH_2CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}2,2'\text{-}—CH_2CH_2CO—$; $1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}2,3\text{-}—CH_2CH_2CO—$; $1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}3,3'—CH_2CH_2CO—$	1; — 43	[282, 283, 329]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}2\text{-}(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}2,3\text{-}—(CH_2)_3CO—$	74	[213, 279]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}3\text{-}(CH_2)_3COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}2,3\text{-}—(CH_2)_3CO—$; $1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}3,4\text{-}—(CH_2)_3CO—$	32; 45	[213, 279]
$1,1\text{-}—(CH_2)_4—\text{-}2\text{-}CH_2CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_4—\text{-}2,2'\text{-}—CH_2CH_2CO—$	61	[284]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_4—\text{-}3\text{-}CH_2CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_4—\text{-}3,3'\text{-}—CH_2CH_2CO—$	96	[215, 284]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_5—\text{-}2\text{-}CH_2CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_5—\text{-}2,2'\text{-}—CH_2CH_2CO—$	77	[284]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_5—\text{-}3\text{-}CH_2CH_2COOH$	CH_2Cl_2	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_5—\text{-}3,3'\text{-}—CH_2CH_2CO—$	58	[284]
$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}3,4'\text{-}(CH_2CH_2COOH)_2$	—	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}3,3'\text{-}—CH_2CH_2CO—\text{-}4'\text{-}$ $\text{-}CH_2CH_2COOH$	71	[282]
$1,1'\text{-}(Et)_2\text{-}3,3'(?)\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}4'(?)\text{-}$ $\text{-}CH_2CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	$1,1'\text{-}(Et)_2\text{-}3,3'(?)\text{-}—(CH_2)_3—\text{-}3,3'(?)\text{-}$ $\text{-}—CH_2CH_2CO—$	50	[212]
$1,1',2,2'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}3\text{-}CH_2CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	$1,1',2,2'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}3,3'\text{-}—CH_2CH_2CO—$; $1,1',2,2'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}3,4\text{-}—CH_2CH_2CO—$	9; 19	[282]
$1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}2\text{-}CH_2CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	$1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}2\text{-}CH_2CH_2COCF_3$	—	[282]
$1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}4\text{-}CH_2CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	$1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}4,4'\text{-}—CH_2CH_2CO—$; $1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}4,5\text{-}—CH_2CH_2CO—$	30; 37	[282]
$1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}?\text{-}CH_2CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	$1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}??\text{-}—CH_2CH_2CO—$; $1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}??\text{-}—CH_2CH_2CO—$	58; 13	[212]
$1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}?\text{-}CH_2CH_2COOH$	—	$(F_3CCO)_2O$	$1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}2,2'\text{-}—CH_2CH_2CO—$; $1,1',3,3'\text{-}[—(CH_2)_3—]_2\text{-}4,4'\text{-}—CH_2CH_2CO—$	— —	[270]
$1,1',2,2',4,4'\text{-}[—(CH_2)_3—]_3\text{-}3\text{-}$ $\text{-}CH_2CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	$1,1',2,2',4,4'\text{-}[—(CH_2)_3—]_3\text{-}3,3'\text{-}$ $\text{-}—CH_2CH_2CO—$	7	[212, 270]
$1,1',3,3',4,5\text{-}[—(CH_2)_3—]_3\text{-}4'\text{-}$ $\text{-}CH_2CH_2COOH$	CCl_4	$(F_3CCO)_2O$	$1,1',3,3',4,5\text{-}[—(CH_2)_3—]_3\text{-}4'5'\text{-}$ $\text{-}—CH_2CH_2CO—$	—	[214]

о-Карбоксибензоилферроцен в условиях ацилирования превращается в 3,3-диферроценил-3,3-дифталид, ферроценовый аналог антрахинона не образуется [93, 323].

$$o\text{-}HOOC{-}C_6H_4{-}CO{-}Fc \xrightarrow{H_2SO_4} \text{(3,3-диферроценил-3,3-дифталид: } C_6H_4(C{=}O)O{-}C(Fc){-}C(Fc){-}O(O{=}C)C_6H_4)$$

Д. РЕАКЦИИ, РОДСТВЕННЫЕ АЦИЛИРОВАНИЮ

Ферроцен реагирует в присутствии хлористого алюминия с алкил- и арилизоцианатами, давая N-замещенные амиды ферроценкарбоновой кислоты [88, 330—332]:

$$Fc{-}H + R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{AlCl_3} Fc{-}CO{-}NHR.$$

При взаимодействии ферроцена и хлорангидрида карбаминовой [122, 123, 246, 333] или дифенилкарбаминовой [246, 334] кислот в присутствии хлористого алюминия получены с хорошими выходами амид и N,N-дифениламид ферроценкарбоновой кислоты:

$$Fc{-}H + ClCONR_2 \xrightarrow{AlCl_3} Fc{-}CONR_2.$$

бис-(N,N-Дифениламид) 1,1′-ферроцендикарбоновой кислоты получается таким способом с низким выходом (8%) [246]. Нитрил ферроценкарбоновой кислоты образуется при действии BrCN на ферроцен в присутствии $AlCl_3$ [7]. Описана реакция ферроцена с RSCOCl [188, 189]. Взаимодействием ферроцена и CO_2 в присутствии $AlCl_3$ при атмосферном давлении получена FcCOOH с высоким выходом [334а].

С помощью реакции Фриделя—Крафтса синтезированы производные ферроцена, содержащие фосфор, мышьяк, кремний, бор. Взаимодействие ферроцена и треххлористого фосфора в присутствии хлористого алюминия приводит к смеси три-, ди- и моноферроценильных соединений фосфора [335—337]. Реакция ферроцена [337] и его производных (*о*-карбометоксибензил-, фенил- и *трет*-бутилферроцена [338]) с PCl_3 в среде хлористого метилена дает с высоким выходом окись триферроценилфосфина и окиси замещенных триферроценилфосфинов. Предложен [339—341] синтез триферроценилфосфина и окиси триферроценилфосфина действием на ферроцен N,N-диэтилфосфорамидодихлорида.

$$Fc{-}H \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ Et_2NPCl_2,\ AlCl_3} Fc_3P + Fc_3PO.$$

При взаимодействии ферроцена с N,N-диалкил- и N,N-диарилфосфорамидохлоридами в присутствии $AlCl_3$ получены Fc_2PNR_2 и $Fc_2P(O)NR_2$ наряду с другими ферроценильными производными фосфора [339—341]. Фенилдихлорфосфин, дифенилхлорфосфин и диферроценилхлорфосфин также реагируют с ферроценом в условиях реакции Фриделя—Крафтса, давая с хорошими выходами соответствующие ферроценилфенильные соединения фосфора [341, 342, 342а].

При взаимодействии ферроцена и треххлористого мышьяка в присутствии $AlCl_3$ замещается на ферроценил только один атом хлора, после гидролиза образуется арсенозоферроцен [343]:

$$Fc{-}H \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AsCl_3 \cdot AlCl_3} [Fc{-}As\langle {}^{O}_{O} \rangle As{-}Fc.$$

Фенилдихлорарсин и дифенилхлорарсин с ферроценом в присутствии хлористого алюминия не дают производных мышьяка. В реакции с арилар-

сингалогенидами ферроцен неожиданно обнаруживает более низкую реакционную способность, чем бензол. Предполагают, что это обусловлено пространственными затруднениями атаки по атому железа объемистым электрофилом, содержащим арил и мышьяк [343]. Осуществлено прямое силилирование и гермилирование ферроцена в условиях реакции Фриделя—Крафтса [344, 345].

Описаны реакции ферроцена с галогенидами бора в присутствии хлористого алюминия [225, 346—348]. При действии $PhBCl_2$ на ферроцен в присутствии $ZnCl_2$ образуются полимеры, содержащие бор и ферроценильные группы [349].

Ферроцениларилсульфоны не удается получить по реакции Фриделя—Крафтса [350, 351].

Е. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА В ФЕРРОЦЕНЕ

В молекуле ферроцена имеется два типа нуклеофильных центров — атомы углерода и атом железа. В настоящее время не установлено, какой из этих нуклеофильных центров является местом первоначальной атаки при электрофильном замещении. Обсуждение этой проблемы началось с открытия протонирования ферроцена и рутеноцена в сильнокислых средах с образованием комплекса XXII [2, 352], в котором протон связан с металлом.

[Fe—H]⁺ XXII

Высказано предположение, что при электрофильном замещении в металлоценах существенную роль играет атом металла. Эта идея легла в основу представлений о механизме электрофильного замещения в металлоценах [22, 125], согласно которым первая стадия электрофильного замещения в ферроцене представляет собой быстрое обратимое присоединение электрофила к атому металла. На второй, медленной стадии происходит перемещение

Fe $\xrightleftharpoons{E^+}$ [Fe—E]$^+$ ⟶ Fe (H, E) XXIII $\xrightarrow{-H^+}$ Fe (E)

электрофила в кольцо, приводящее к *эндо*-циклическому σ-комплексу XXIII, которому авторы приписывают структуру, аналогичную структуре σ-комплексов бензольного ряда. На третьей стадии быстро отщепляется протон и образуется замещенный ферроцен.

Существенной особенностью предложенного механизма является подход электрофила к пятичленному кольцу со стороны атома железа. Исследование [309] внутримолекулярного ацилирования эпимерной пары кислот XXIV и XXV, в которых из-за их пространственного строения затруднены в первом случае *эндо*-, а во втором — *экзо*-циклическая электрофильная атака, показало, что обе кислоты под действием ангидрида трифторуксусной кислоты циклизуются в гомоциклический кетон (XXVI), причем скорость циклизации *экзо*-кислоты несколько больше, чем скорость циклизации *эндо*-кислоты. На основании этих результатов нельзя сделать заключение о роли атома железа при ацилировании ферроцена [353]. Возможно, что σ-комплекс образуется при прямой атаке электрофилом пятичленного кольца с внешней или

экзо-кислота XXIV $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{(CF_3CO)_2O}$ XXVI $\xleftarrow[CH_2Cl_2]{(CF_3CO)_2O}$ XXV эндо-кислота

внутренней стороны по отношению к атому металла в зависимости от активности электрофила [354].

О механизме изотопного обмена водорода в ферроценах см. в разделе V данной главы.

II. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование ферроцена в условиях реакции Фриделя—Крафтса приводит к смеси моно- и полиалкилферроценов. При этом вторая и третья алкильные группы вступают главным образом в уже замещенное пятичленное кольцо. Как алкилирующие средства используются галогеналкилы, олефины, спирты и карбениевые соли. В качестве катализатора берется обычно $AlCl_3$, но иногда применяются BF_3, H_3PO_4, $H_3PO_4 \cdot BF_3$ [354—357] и другие [76, 198, 354, 358, 359]. Осуществлена реакция электрохимического алкилирования ферроцена (см. гл. 4, раздел II.Ж).

Наряду с алкилированием в присутствии $AlCl_3$ происходит окисление ферроцена до ферроцения, что значительно снижает выход алкилферроценов. Добавление в реакционную смесь восстановителя ($LiAlH_4$) повышает выход алкилферроценов в 2—3 раза [360—364].

Алкилирование ферроцена имеет небольшое препаративное значение (главным образом для соединений с сильно разветвленными радикалами), так как образующиеся смеси алкилферроценов трудно разделимы. Кроме того, упомянутое выше окисление ферроцена — не единственная побочная реакция; алкилирование сопровождается также и другими побочными процессами. Среди них не только обычная для реакции Фриделя—Крафтса изомеризация радикалов, но и разрушение ферроценового ядра и обмен между циклопентадиенильными кольцами разной степени замещения.

Изомерные алкилферроцены из продуктов реакции алкилирования не выделены [365], однако вряд ли можно сомневаться в том, что они образуются. Изомеризация отмечена при взаимодействии ферроцена и 1,2-дихлорэтана: в качестве основного продукта получается 1,1-диферроценилэтан, а 1,2-диферроценилэтан присутствует в незначительном количестве [120, 257].

$\xrightarrow[AlCl_3]{ClCH_2CH_2Cl}$ [$-\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}H_2Cl$ $\xrightarrow{AlCl_3}$ $-CH_2\overset{+}{C}H_2$ XXVII $\rightarrow$ $-\overset{+}{C}HCH_3$ XXVIII] $\rightarrow$

$\rightarrow$ $-CH(CH_3)-$ + $-CH_2-CH_2-$

Вероятно, первоначально образующийся β-ферроценилэтильный катион (XXVII) изомеризуется в устойчивый α-ферроценилэтильный катион (XXVIII).

При длительном нагревании ферроцена с хлористым алюминием в гептане [366], бензоле [5], дихлорэтане [367—371] или в хлористом метилене [370,

[5] О взаимодействии ферроцена и бензола в присутствии $AlCl_3$ см. в гл. 5.

371] происходит частичное разрушение ферроценового ядра и получается смесь веществ, из которой выделены соединения с двумя ферроценильными и двумя или одной циклопентановыми группами [373, 374]. Промежуточным продуктом при этом, по-видимому, является циклопентенилферроцен, который затем под действием хлористого алюминия димеризуется или претерпевает внутримолекулярное алкилирование [286, 349, 369—371, 375].

При нагревании с хлористым алюминием моноалкилферроценов или эквимольной смеси 1,1′-диалкилферроцена и ферроцена образуется одна и та же равновесная смесь всех трех соединений [271, 273].

$$RC_5H_4FeC_5H_5 \underset{CH_2Cl_2}{\overset{AlCl_3}{\rightleftarrows}} Fe(C_5H_4R)_2 + Fe(C_5H_5)_2$$

Таблица 6. Реагенты, используемые для алкилирования ферроцена

Алкилирующий реагент	Литература	Алкилирующий реагент	Литература
Галогенидные соединения		Спирты	
MeCl	[364, 383]	$FcCH_2OH$	[198]
CH_2Cl_2	[371, 372]	$Fe(C_5H_4CH_2OH)_2$	[397]
CCl_4	[372]	Олефины	
MeBr	[384]	$CH_2{=}CH_2$	[383, 384]
EtBr	[180, 361—363, 365, 383]	$MeCH{=}CH_2$	[384]
$ClCH_2CH_2Cl$	[120, 257, 365—367, 369—371]	$Me_2C{=}CH_2$	[356, 384, 387, 391—393]
i-PrCl	[180, 383, 385]	*i*-$PrCH{=}CH_2$	[356, 392]
n-BuCl	[365]	$Me_2C{=}CHMe$	[391, 393]
t-BuCl	[76, 354, 361, 382, 385—387]	$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2$	[393]
$EtMe_2CCl$	[387]	$CH_3CH_2CH{=}CMe_2$	[393]
i-$PrCH_2CH_2Cl$	[76]	$CH_3(CH_2)_3CMe{=}CH_2$	[393]
t-$BuCH_2CMe_2Cl$	[386]	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2$	[393]
n-$C_{10}H_{21}Cl$	[20]	$EtMeC{=}CMeEt$	[393]
$(-CH_2CHCl-)_n$	[388]	*i*-$PrCH_2CH{=}CH_2$	[356, 357, 392]
$PhCH_2Cl$	[180, 365]	*t*-$BuCH_2CMe{=}CH_2$	[357]
Ph_3CCl	[355]	*i*-$Pr(CH_2)_7CH{=}CH_2$	[356, 357]
$MeOCH_2Cl$	[388а]	[циклогексен]	[357, 393]
$MeCOCH_2Cl$	[238]	[бициклический олефин]	[394]
$MeOCOCH_2Cl$	[388б]	Cl, Cl, Ph, Ph (дихлорциклопропен)	[378, 379]
$NCCH_2CH_2Cl$	[389]	$PhCH{=}CH_2$	[358, 359]
$ClCCo_3(CO)_9$	[390]	$Ph_2C{=}CH_2$	[355]
Спирты		$CH_2{=}CHOBu$-*n*	[359]
t-BuOH	[379]	$CH_2{=}CHCHO$	[359]
n-$C_5H_{11}OH$	[20]	$CH_2{=}CHCOOMe$	[359]
t-$BuCH_2OH$	[20]	$CH_2{=}CHCN$	[359, 389]
n-$C_{10}H_{21}OH$	[20]	$ClCH{=}CHCOR$	[395]
$PhMe_2COH$	[379]		
Ph_2CHOH	[379]		
Ph_3COH	[379, 396]		
p-$C_6H_4(CH_2OH)_2$	[397]		

Гомоаннулярные изомеры, так же как и алкилферроцены с изомеризованной алкильной группой, при этом не обнаружены. Следовательно, происходит обмен циклопентадиенильных колец, а не переалкилирование.

Устойчивые карбениевые соли алкилируют ферроцен. При взаимодействии ферроценил- и алкилферроценил(диметил)карбениевых ионов с ферроценом (см. гл. 12) образуются замещенные диферроценилметаны [376], с $Ph_3C^+BF_4^-$ получается моно- и 1,1'-дитритилферроцен [377]. Взаимодействие карбениевой соли $(F_3CCOOCH_2CH_2CH_2)_2C^+(Fc)CF_3COO^-$ и ферроцена дает производное диферроценилметана $Fc_2C(CH_2CH_2CH_2OOCCF_3)_2$ [377а].

Замещенные диферроценилметаны получены также реакцией ферроцена с ацеталями и кеталями [377б].

$$Fc{-}H + RCH(OEt)_2 \xrightarrow[MeCOOH]{H_2SO_4} Fc_2CHR. \qquad R = H,\ Me,\ CH_2{=}CH,\ MeCH{=}CH,\ Ph.$$

Борфторид тропилия, его π-комплекс с карбонилом молибдена и борфторид дифенилпропенилия превращаются под действием ферроцена в соответствующие ферроценильные производные [378, 379].

$$Fc{-}H + [RH]^+BF_4 \longrightarrow [Fc{-}R]^+BF_4^-$$

R = (тропилий), (тропилий)$Mo(CO)_3$, Ph–(циклопропенилий)–Ph

Описаны реакции ферроцена с катионным комплексом железа $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+BF_4^-$ [380], с солями пирилия [380а] и с 1,6-диоксаспиро[4,4]-нонаном [377а].

Алкилирование ферроцена осуществлено галогенидными соединениями [6], олефинами и спиртами (табл. 6).

III. СУЛЬФИРОВАНИЕ

Первоначальные попытки сульфировать ферроцен серной кислотой не дали положительных результатов, так как при растворении в концентрированной серной кислоте ферроцен окисляется в катион ферроцения и получить ферроценсульфокислоту не удается. Позднее было найдено, что ферроцен с высокими выходами сульфируется комплексно-связанным серным ангидридом, серной или хлорсульфоновой кислотой в уксусном ангидриде [42, 350, 398].

Ферроцен сульфируется пиридинсульфотриоксидом, подобно пятичленным гетероциклам. Реакция проводится в дихлорэтане. В зависимости от времени нагревания получается моно- или 1,1'-ферроцендисульфокислота. Сульфирование диоксансульфотриоксидом начинается при охлаждении и заканчивается при комнатной температуре. При эквимольном соотношении реагентов получается ферроценмоносульфокислота (выделена в виде кристаллогидрата).

$$C_5H_5FeC_5H_5 - \begin{cases} \xrightarrow{SO_3\cdot\text{диоксан}} C_5H_5FeC_5H_4SO_3H \cdot H_2O \\ \xrightarrow{3SO_3\cdot\text{диоксан}} Fe(C_5H_4SO_3H)_2 \cdot C_4H_8O_2 \end{cases}$$

Если взять диоксансульфотриоксид и ферроцен в соотношении 3 : 1, то получается 1,1'-ферроцендисульфокислота (выделяется в виде комплекса с диоксаном) [398].

При сульфировании серной [42] или хлорсульфоновой кислотой [350] в уксусном ангидриде также в зависимости от соотношения реагентов и продолжительности реакции получается моно- или 1,1'-ферроцендисульфокислота.

[6] Алкилирование ферроцена галогеналкилами запатентовано [381, 382].

Ферроценсульфокислоты в отличие от арилсульфокислот менее гигроскопичны и легче выделяются в свободном виде.

Ферроценмоносульфокислота [42]. К раствору 58 *г* (0,312 моля) ферроцена в 250 *мл* сухого дихлорэтана при температуре 0—5 °С постепенно добавляют суспензию 55 *г* (0,327 моля) диоксансульфотриоксида в 200 *мл* дихлорэтана. Смесь оставляют на 30 мин. при 0—15 °С и на 1,5 часа при комнатной температуре, затем обрабатывают холодной водой. Из дихлорэтанового раствора выделяют 31,5 *г* (54%) непрореагировавшего ферроцена. Водный раствор упаривают на водяной бане почти досуха. Полученный твердый остаток, представляющий собой ферроценмоносульфокислоту, промывают 40 *мл* конц. HCl. Выход — 13,5 *г* (62%, считая на вступивший в реакцию ферроцен).

Ферроценмоносульфокислота мало растворима в эфире, бензоле, ацетоне, диоксане, несколько лучше в метиловом и этиловом спиртах, довольно слабо растворяется в холодной воде. Твердая сульфокислота содержит 2 молекулы кристаллизационной воды, как показывает элементный анализ и определение эквивалентного веса потенциометрическим титрованием; при нагревании выше 200 °С разлагается. Т. пл. 117—118 °С (в запаянном капилляре).

1,1′-Ферроцендисульфокислота [42]. а) *Сульфирование ферроцена диоксансульфотриоксидом.* К суспензии 10,7 *г* (0,0575 моля) ферроцена в 10 *мл* дихлорэтана прибавляют суспензию 29 *г* (0,172 моля) диоксансульфотриоксида в 50 *мл* дихлорэтана при температуре —20÷+30° С. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавшую в осадок чистую ферроцендисульфокислоту отфильтровывают, промывают диоксаном и дихлорэтаном, высушивают в вакуум-эксикаторе в течение суток. Высушенная ферроцендисульфокислота содержит одну молекулу кристаллизационного диоксана. Выход — 21,1 *г* (85%). При стоянии в вакуум-эксикаторе ферроцендисульфокислота легко теряет молекулу кристаллизационного диоксана, превращаясь в безводную дисульфокислоту.

б) *Сульфирование ферроцена серной кислотой в уксусном ангидриде.* К раствору 9,3 *г* (0,05 моля) ферроцена в 150 *мл* уксусного ангидрида добавляют постепенно 10 *мл* (0,188 моля) конц. H_2SO_4 при охлаждении до 0÷+5 °С. Смесь оставляют на 12 час. при 0 °С. Выпавшую ферроцендисульфокислоту отфильтровывают, промывают небольшим количеством уксусного ангидрида, затем тщательно промывают бензолом. Выход — 10,8 *г* (51%). Т. пл. 80—90 °С, перекристаллизовать не удается. Ферроцендисульфокислота содержит 4 молекулы кристаллизационной воды, как показывает элементный анализ и определение эквивалентного веса потенциометрическим титрованием. Более чистая ферроцендисульфокислота получается, если описанный выше продукт длительно экстрагировать бензолом в приборе Сокслета. После частичной отгонки бензола выпадают золотисто-желтые кристаллы 1,1′-ферроцендисульфокислоты, также содержащие 4 молекулы воды. Т. пл. 123—125 °С (в запаянном капилляре).

Осуществлена замена водорода в ферроцене на SO_2Ph-группу при действии сульфоната меди [399]. Ферроцен сначала окисляется до ферроцения борфторидом меди.

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow{Cu(BF_4)_2} (C_5H_5)_2Fe^+ \xrightarrow{Cu(SO_2Ph)_2} Fc{-}SO_2Ph.$$

При взаимодействии ферроцена и *п*-тиотолилмеди образуется с небольшим выходом *п*-толилферроценилсульфид, $Fc{-}SC_6H_4Me$-*p*, [399].

Исследовано сульфирование производных ферроцена с электроноакцепторными заместителями. Сульфирование ацетилферроцена [184], ферроценкарбоновой кислоты [400], ее метилового эфира [401] и фенилферроцена [28] происходит преимущественно в свободное пятичленное кольцо:

$$R{-}C_5H_4FeC_5H_5 \xrightarrow{SO_3} R{-}C_5H_4FeC_5H_4SO_3H. \qquad R = COMe,\ COOH,\ COOMe,\ Ph.$$

При сульфировании триферроценилфосфиноксида также замещается водород в свободных пятичленных кольцах [402]. При сульфировании этилферроцена получена смесь изомерных гомо- и гетероаннулярных сульфокислот [403].

Из дизамещенных ферроценов просульфирован 1,1′-ди(карбометокси)-ферроцен серным ангидридом в дихлорэтане [184].

$$Fe(C_5H_4COOMe)_2 \xrightarrow{SO_3} MeOOCC_5H_4FeC_5H_3(COOMe)SO_3H.$$

1,1′-Диацилферроцены и 1,1′-ферроцендисульфокислота (и ее дихлорангидрид) не сульфируются. В 1,1′-диацетилферроцене при действии рас-

твора серного ангидрида в дихлорэтане ацетильные группы заменяются на сульфогруппы [184].

$$Fe(C_5H_4COMe)_2 \xrightarrow[2.\ PCl_5]{1.\ SO_3,\ ClCH_2CH_2Cl} Fe(C_5H_4SO_2Cl)_2.$$

IV. ДИАЛКИЛАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ

Ферроцен реагирует с формальдегидом и диалкиламинами, подобно фенолам. Диметиламинометилирование ферроцена протекает при нагревании ферроцена с формальдегидом и диметиламином или N,N,N',N'-тетраметилдиаминометаном в уксусной кислоте [404, 405]. Выход N,N-диметиламинометилферроцена значительно повышается в присутствии H_3PO_4 [350] [7] или $AlCl_3$ [407].

$$Fc—H + (Me_2N)_2CH_2 \xrightarrow{H_3PO_4,\ MeCOOH} Fc—CH_2NMe_2.$$

В качестве аминосоставляющей использованы, кроме диметиламина, пиперидин [350] и диэтиламин [408]. При продолжительном нагревании наряду с моно- образуется 1,1'-*бис*-(N,N-диметиламинометил)ферроцен, $Fe(C_5H_4CH_2NMe_2)_2$ [377].

α-Ферроценилалкиламины, $FcC(R^1R^2)NR^3R^4$, с различными радикалами получены взаимодействием ферроцена и альдегидов (уксусного, изомасляного, циклогексилальдегида и пр.) или кетонов (ацетона, ацетофенона, циклогексанона и др.) с аммиаком и аминами (метил-, диметил-, изопропиламинами, анилином и др.) в среде уксусной и трихлоруксусной кислот в присутствии фторсульфоновой кислоты [407а].

$$Fc—H + R^1R^2C{=}O + HNR^3R^4 \longrightarrow Fc—C(R^1R^2)NR^3R^4.$$

Иодметилат диметиламинометилферроцена имеет разнообразное синтетическое применение. Это обусловлено как его высокой реакционной способностью, так и отсутствием других доступных производных ферроцена, позволяющих осуществить ферроценилметилирование. Обзор литературы по синтетическому использованию солей триалкилферроценилметиламмония дан в гл. 12.

Диалкиламинометилирование производных ферроцена изучено преимущественно на примере алкил- и диалкилферроценов [28, 204, 230, 231, 408—416]. При диметиламинометилировании метил- [204, 231, 410, 412—414] и этилферроцена [409] получается смесь изомерных моно- (XXIX—XXXI) и ди(N,N-диметиламинометил)алкилферроценов (XXXII, XXXIII):

$$(C_5H_4R)Fe(C_5H_5) + (Me_2N)_2CH_2 \xrightarrow{H_3PO_4} \text{XXIX} + \text{XXX} + \text{XXXI} + \text{XXXII} + \text{XXXIII}$$

XXIX, XXX — R и CH_2NMe_2 в одном кольце; XXXI — CH_2NMe_2 в другом кольце; XXXII, XXXIII — CH_2NMe_2 в обоих кольцах.

Выход диаминов XXXII и XXXIII составляет 7—15%. Ферроцен в тех же условиях дает лишь моно(диметиламинометил)ферроцен. Моноаминометилированные алкилферроцены получаются с выходом 70—80%. Гомоаннулярных

[7] Методика диметиламинометилирования ферроцена приведена в работе [406].

изомеров (XXIX, XXX) образуется в 3—4 раза больше, чем гетероаннулярного (XXXI), а 1,3-изомера (XXIX) — в 2—3 раза больше, чем 1,2-изомера (XXX). Следовательно, аминометилирование происходит преимущественно в положение 3. Заключение о структуре сделано на основании адсорбционной способности, ИК- и ПМР-спектров [231, 409, 410, 412] и в некоторых случаях подтверждено химическими методами [231, 412].

Метилтио- и метоксиферроцен аминометилируются, подобно алкилферроценам, преимущественно в замещенное кольцо, но 1,2-изомера образуется больше, чем 1,3-изомера [225, 417]. При диметиламинометилировании 1,1'-диметокси- и 1,1'-*бис*-(метилтио)ферроцена замещение в положение 2 также преобладает [225, 261, 417].

Производные ферроцена со слабыми электроноакцепторными заместителями аминометилируются преимущественно в свободное пятичленное кольцо [411, 418].

$$(RC_5H_4)Fe(C_5H_5) + (Me_2N)_2CH_2 \longrightarrow (RC_5H_4)Fe(C_5H_4CH_2NMe_2) + (R(CH_2NMe_2)C_5H_3)Fe(C_5H_4CH_2NMe_2)$$

$R = Ph,\ p\text{-}MeC_6H_4,\ Cl$

Соотношение гетеро- и гомоаннулярных изомеров — примерно 5 : 1. Выделен 1,2-галоген(диметиламинометил)ферроцен [418]. В случае фенилферроцена выделены два гомоаннулярных изомера [411]. При продолжительном нагревании (N,N-диметиламинометил)ферроцена с тетраметилдиаминометаном в присутствии фосфорной кислоты получается 1,1'-ди-(N,N-диметиламинометил)ферроцен (выход 23%) [377]:

$$Fc{-}CH_2NMe_2 + (Me_2N)_2CH_2 \xrightarrow{H_3PO_4} Fe(C_5H_4CH_2NMe_2)_2.$$

При диметиламинометилировании производных ферроценилметила происходит замещение у углеродного атома боковой цепи и образование диметиламинометилферроцена с выходами 60—90% [415, 416, 418].

$$Fc{-}CH_2X + (Me_2N)_2CH_2 \longrightarrow Fc{-}CH_2NMe_2.$$

$$X = OH,\ OCOMe,\ SCN,\ N^{+}Me_3J^{-},\ OCH_2Fc.$$

Ацетил- и пропионилферроцен в условиях реакции Манниха аминометилируются в боковую цепь, давая β-диалкиламиноэтил- и β-диалкиламиноизопропил(ферроценил)кетоны [52, 420].

При аминометилировании в присутствии $AlCl_3$ полиметиленферроценилена получается продукт, содержащий две группы CH_2NMe_2 на каждое ферроценовое ядро [421].

По типу внутримолекулярного аминометилирования происходит, вероятно, образование N-метилтетрагидропиридоферроцена при действии формальдегида и муравьиной кислоты на β-ферроценилэтиламин или на метил(β-ферроценилэтил)амин [422—424].

$$(C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2CH_2NHMe) + CH_2O,\ HCOOH \longrightarrow \text{N-метилтетрагидропиридоферроцен (NMe)}$$

V. РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА

Дейтерирование ферроцена осуществлено как в кислой, так и в щелочной среде [351, 425—429]. Реакция изотопного обмена водорода с кислотами удобна как модельная для изучения закономерностей электрофильного замещения водорода в ферроцене и его производных, а также в других ароматических системах [429а].

Ферроцен быстро обменивает часть атомов водорода на дейтерий при растворении в дейтерированных кислотах (трифторуксусной, уксусной, серной, фосфорной, соляной) [425, 426]. Очень быстрое дейтерирование Ср-колец ферроцена происходит при взаимодействии ферроцена и DCl в присутствии $AlCl_3$ [430].

Описан [430а] изотопный обмен водорода в ферроцене при реакции с D_2O в присутствии гетерогенных (Pt) и гомогенных катализаторов (K_2PtCl_4) в условиях, сходных с условиями каталитического изотопного обмена водорода в ароматических углеводородах.

Константа скорости водородного обмена ферроцена в бензольном растворе дейтеротрифторуксусной кислоты (соотношение ферроцена, дейтеротрифторуксусной кислоты и бензола равно 1 : 3 : 20) при 25 °С равна $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$. Водород бензола в этих условиях не обменивается. Константа скорости водородного обмена толуола в тех же условиях равна $3 \cdot 10^{-8}$ *сек*$^{-1}$, т. е. скорость водородного обмена у ферроцена более чем на три порядка выше, чем у толуола [425, 426, 431].

Реакцией изотопного обмена водорода был получен дейтероферроцен с содержанием дейтерия 80%. Реакция проводилась при нагревании ферроцена с $Ca(OD)_2$ в вакуумированной системе при 320 °С [431а]. Сполна дейтерированный ферроцен приготовлен взаимодействием C_5D_5Na и $FeCl_2$ (содержание дейтерия 98%) [431б]. Определение степени дейтерирования можно проводить масс-спектрометрическим методом [431б]. При интерпретации масс-спектров следует учитывать, что при совместном испарении ферроцена и различных органических и неорганических соединений протекают вторичные процессы образования протонированных (гидрированных) молекулярных и фрагментарных ионов и обмена атомами водорода [431в].

Показано, что ферроцен, меченный дейтерием или тритием, вступает в изотопный обмен в с жидким аммиаком в присутствии амида калия. Скорость обмена в 25—30 раз больше, чем у бензола [427]. Изотопный обмен водорода в ферроцене облегчается, если ферроцен связан в комплекс, например, с хиноном [432].

Реакция изотопного обмена водорода в кислых средах была исследована для большого числа моно- и дизамещенных ферроценов с разнообразными по характеру влияния заместителями (Me, Et, *t*-Bu, Ph, CH_2Ph, OMe, OPh, COOMe, COMe, Cl, SMe, PPh_2, $POFc_2$, SO_2Ph) [402, 425, 426, 433—440].

Уникальная реакция дейтерообмена протекает при кипячении производных ферроцена с электроноакцепторными заместителями ($C_5H_5FeC_5H_4X$, X=CN, COMe, COPh, CHO, SO_2NMe_2) в водном пиридине (9% D_2O). Дейтерий входит только в замещенное циклопентадиенильное кольцо, при этом распределение дейтерия во фрагменте C_5H_4X не статистическое, имеются молекулы, содержащие 4 атома дейтерия и не содержащие его совсем, но почти нет молекул с атомами дейтерия в количестве 1—3. В диацилферроценах $(RCOC_5H_4)_2Fe$, где R=Me или Ph, дейтерий входит в оба кольца. Предполагается, что первая, определяющая скорость реакции стадия — обратимое образование интермедиата η^5-$C_5H_5Fe(Py)_2(\eta^1$-$C_5H_4X)$, в котором замещенное кольцо связано с атомом железа σ-связью. Дейтерий входит на второй, быстрой стадии реакции. Последовательные 1,2-сдвиги приводят к обмену всех четырех протонов C_5H_4X [440а].

В комплексе π-$C_6H_6Cr(CO)_2PPh_2Fc$ атомы водорода π-C_6H_6- и Ср-колец вступают в реакцию изотопного обмена в кислых средах почти с одинаковой

скоростью. Водороды Ср-колец в этом комплексе обмениваются почти на 3 порядка быстрее, чем водороды в некоординированном PPh_2Fc. Такое различие в скоростях реакций, вероятно, обусловлено тем, что некоординированный PPh_2Fc образует в условиях реакции фосфониевую соль, что затрудняет кислотный обмен водорода в этой системе, тогда как координированный PPh_2Fc неспособен протонироваться [440б].

Электроноакцепторные заместители резко уменьшают скорость изотопного обмена водородов ферроценила в кислых средах [402, 425, 426, 435]. В ацетилферроцене, например, скорость обмена водородов Ср-колец снижается на 3 порядка по сравнению с ферроценом [425, 426]. Влияние электронодонорных заместителей на скорость дейтерирования в ферроценовом ряду значительно меньше, чем в бензольном. Так, отношение скоростей дейтерирования метилферроцена и ферроцена равно 11 : 1 [435], а толуола и бензола — 155 : 1 [441].

Особенно велико различие во влиянии метоксигруппы: в метоксиферроцене водородный обмен протекает в 6,7 раза быстрее, чем в ферроцене [435], а в анизоле — в $2 \cdot 10^4$ раз быстрее, чем в бензоле [442]. Влияние метоксигруппы на скорость дейтерирования в ферроценовом ряду сравнимо с аналогичным влиянием алкильных групп. Этот факт позволяет предположить, что эффект сопряжения метоксигруппы с ферроценильным ядром хотя и значительно меньше соответствующего эффекта в бензольном ряду, но все же превышает отрицательный индуктивный эффект этого заместителя.

Фенильная группа как заместитель в ферроценовом ядре в реакции изотопного обмена водорода, так же как и при ацилировании (см. выше), оказывает электроноакцепторное влияние [434, 435, 437]. Влияние атома хлора на скорость изотопного обмена водородов как в ферроценовом, так и в бензольном ядре примерно одинаково [435, 443].

Корреляционный анализ кинетических данных показывает [434, 435], что имеется линейная зависимость логарифмов относительных суммарных скоростей водородного обмена в производных ферроцена от констант заместителей σ_p^0, отражающих индуктивное влияние заместителя (коэффициент корреляции 0,991). Гетероаннулярно дизамещенные ферроцены хорошо укладываются на ту же прямую, если для них берутся удвоенные значения σ_p^0, т. е. в пределах точности эксперимента соблюдается аддитивность влияния заместителей. Аналогичная корреляция найдена и для констант равновесия окисления—восстановления ферроценов по атому железа (см. гл. 4).

Все изложенное выше относилось к суммарным скоростям изотопного обмена водорода в производных ферроцена. При изучении водородного обмена в карбометокси- и фенилсульфонилферроценах найдено [439], что в этих соединениях, так же как в алкил-, арил-, метокси- и хлорферроценах [434, 437, 438], не наблюдается резких различий в скорости обмена водорода в неравноценных положениях ферроценильной группы, хотя общая скорость реакции при введении COOMe- и $PhSO_2$-групп снижается очень резко (на 3—4 порядка). Относительная реакционная способность 3,4-; 2,5- и 1'-положений в FcCOOMe составляет соответственно 1,0; 1,8 и 4,0 и близка к относительной реакционной способности этих положений в реакции ацетилирования FcCOOMe [217а].

Дейтерированные в положениях 2 и 5 ферроцены $C_5H_5FeC_5H_2D_2R$, где R = Me, $CH{=}CH_2$, $CH{=}CPh_2$, $C{\equiv}CH$, $C{\equiv}CPh$, CHO, COMe, $C(Cl){=}CHCHO$, CH_2NMe_2, $CH_2N^+Me_3J^-$, синтезированы различными методами, позволяющими вводить дейтерий в соседние с заместителем положения [444].

Неожиданные результаты были получены при изучении дейтерирования иодферроцена [445]. При действии дейтеротрифторуксусной кислоты на растворы иодферроцена в органических растворителях (бензол, хлористый метилен) образуются катион дейтерированного ферроцения и комплексное соединение иодферроцена с иодом $FcJ \cdot nJ_2$, не содержащее дейтерия. Дейтерий входит в ферроценовое ядро не в результате изотопного обмена водорода,

а в результате замены атома иода. Реакция, по-видимому, протекает по типу рикошетного замещения.

$$\text{Fc—J} + D^+ \longrightarrow \text{Fe---}D^+ \longrightarrow [\text{Fe---D}] \longrightarrow \text{Fe}^+\text{(C}_5\text{H}_4\text{D)} + J^{\cdot},$$

$$2J^{\cdot} \longrightarrow J_2, \qquad \text{Fc—J} + nJ_2 \rightarrow \text{Fc—J} \cdot nJ_2.$$

При взаимодействии хлор- и бромферроценов с кислотами, кроме протодегалогенирования, идут одновременно реакции изотопного обмена водородов и окисление до катиона галогенферроцения, причем доминирующим является изотопный обмен водородов (80—90%) [444].

Механизм реакции изотопного обмена водорода в ферроцене не установлен. Высказано предположение [427, 434], что реакция протекает через стадию протонирования по атому металла с последующей миграцией дейтерия в кольцо по типу рикошетного замещения.

$$\text{Fe} + D^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [\text{Fe—D}]^+ \overset{k_3}{\rightleftarrows} [\text{Fe}(\text{H})(\text{D})]^+ \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{-H^+}} \text{Fe—D}$$

XXXIV

При условии, что $k_1/k_2 < k_3$, равновесная концентрация дейтерированного катиона XXXIV определяет общую скорость реакции.

Приведенные выше данные корреляционного анализа согласуются с предложенным механизмом, но не могут рассматриваться как его доказательство. Однако нельзя отвергать такой механизм, как это сделано в работе [446], на том основании, что при сильном повышении кислотности среды скорость дейтерирования понижается.

VI. МЕТАЛЛИРОВАНИЕ

Металлирование ферроцена ацетатом ртути- и *н*-бутиллитием было в числе первых реакций замещения водорода, осуществленных вскоре после открытия этого железоорганического соединения. В настоящее время широко исследовано металлирование ферроцена и его производных различными металлирующими реагентами — солями ртути, литий-, натрий- и калийорганическими соединениями. Недавно описано металлирование ферроценов комплексами переходных металлов (золота, палладия, марганца и рения).

Ртутные, натриевые и особенно литиевые производные ферроценов широко используются при синтезе разнообразных замещенных ферроценов. Ртутьорганические соединения послужили объектом для изучения механизма электрофильного замещения в ферроценовом ряду (см. гл. 14).

А. МЕТАЛЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА

Изучено металлирование ферроцена ацетатом и трифторацетатом ртути [3, 447—451], сулемой [450], литий- [3, 452—454] и натрийорганическими соединениями [200, 354, 455], а также золотосодержащей оксониевой солью [456].

Меркурирование ферроцена идет при комнатной температуре. Всегда образуется как моно-, так и димеркурированный ферроцен, даже при большом избытке ферроцена по отношению к ацетату ртути [3, 447, 448].

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow[2.\ KCl]{1.\ Hg(OCOMe)_2} C_5H_5FeC_5H_4HgCl + Fe(C_5H_4HgCl)_2.$$

При эквимольном соотношении реагентов получаются приблизительно эквимольные количества моно- и ди(хлормеркур)ферроцена. Такое соотношение продуктов реакции свидетельствует о том, что замещение одного водородного атома ферроцена на ртуть несколько облегчает дальнейшее меркурирование. При двукратном избытке ферроцена по отношению к ацетату ртути образуется преимущественно廷 мономеркурированный ферроцен и небольшие количества 1,1′- и 1,2-димеркурированного ферроцена (2 и 5% соответственно) [451]. Проведено кинетическое исследование реакции меркурирования ферроцена, этил- и 1,1′-диэтилферроценов под действием ацетата ртути [449].

Меркурирование ферроцена трифторацетатом ртути с последующей обработкой реакционной смеси KCl получен дека(хлормеркур)ферроцен [451а].

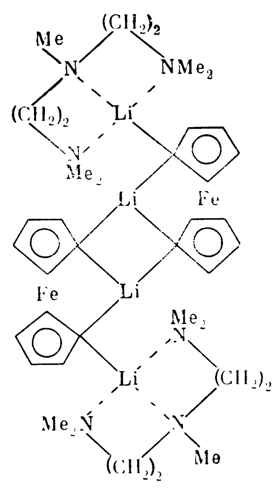
$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow{Hg(OCOCF_3)_2} Fe[C_5(HgOCOCF_3)_5]_2 \xrightarrow{KCl} Fe[C_5(HgCl)_5]_2.$$

Сулема дает с ферроценом комплексы состава $Cp_2Fe \cdot 7HgCl_2$ и $Cp_2Fe \cdot 2HgCl_2$ [451б].

Ферроцен металлируется литий-, натрий- и калийорганическими соединениями. При взаимодействии ферроцена и *н*-бутиллития образуется смесь моно- и 1,1′-дилитийферроцена [3, 447, 452—455, 457].

$$C_5H_5FeC_5H_5 \xrightarrow{n\text{-BuLi}} C_5H_5FeC_5H_4Li + Fe(C_5H_4Li)_2 \xrightarrow{CO_2} C_5H_5FeC_5H_4COOH + $$
$$+ Fe(C_5H_4COOH)_2.$$

Металлирование ферроцена *н*-бутиллитием до моно- [458, 459] и дилитиевого производных [459—461] с высоким выходом происходит в присутствии N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА). Осуществлено полиметаллирование ферроцена *н*-бутиллитием [462—464]. Чистый монолитийферроцен обычно получают из галогенферроценов, но можно получить и из хлористой ферроценилртути (см. гл. 14). Попытки выделить кристаллический монолитийферроцен не увенчались успехом [465]. Получены комплексы 1,1′-дилитийферроцена с ТМЭДА [466] и с пентаметилдиэтилентриамином [466а]. Для последнего комплекса проведено рентгеноструктурное исследование. В кристаллическом состоянии комплекс димерен. Атомы лития, не связанные с триаминным лигандом, образуют четырехчленный электронодефицитный мостик, расстояние Li—Fe относительно короткое (близко к сумме ковалентных радиусов этих атомов). В ферроценовом фрагменте Ср-кольца имеют заслоненную конфигурацию. В растворе, по данным ЯМР-спектров, может происходит миграция триаминного лиганда к другому атому лития и поворот ферроценовых фрагментов [466а].



При взаимодействии ферроцена и натрийорганического соединения (фенилнатрия [455] и *н*-амилнатрия [200, 354] образуется преимущественно 1,1′-динатрийферроцен.

$$Fe(C_5H_5)_2 \xrightarrow{PhNa} Fe(C_5H_4Na)_2 \xrightarrow{CO_2} Fe(C_5H_4COOH)_2.$$

При металлировании ферроцена *н*-амилнатрием в присутствии ТМЭДА выход динатрийферроцена увеличивается почти вдвое [354].

Металлированием ферроцена *н*-бутилкалием получен 1,1′-дикалийферроцен с высоким выходом. При большом избытке бутилкалия образуются гепта- и октаметаллированные ферроцены [455а].

Недавно [456] осуществлено аурирование ферроцена. При взаимодействии ферроцена и борфторида *трис*-(трифенилфосфинзолото)оксония в присутствии HBF_4 образуется золотоорганическое соединение, содержащее два

атома золота (XXXV), которое затем превращается в ферроценил(трифенилфосфин)золото (XXXVI) под действием трифенилфосфина, Cl- или CN-анионов.

$$\text{Fc} \xrightarrow[\text{HBF}_4]{(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+\text{BF}_4^-} [\text{Fc}(\text{AuPPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^- \ (\text{XXXV}) \xrightarrow{\text{Cl}^-} \text{Fc—AuPPh}_3 \ (\text{XXXVI})$$

Изучена кинетика реакции ферроцена, этил- и 1,1′-диэтилферроценов с ацетатом трехвалентного таллия, но продукты металлирования не выделялись [449].

Б. МЕТАЛЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Меркурирование производных ферроцена изучено довольно мало. При меркурировании ферроценов образуется смесь изомеров, которую трудно разделить. Так, при действии ацетата ртути на подферроцен получается смесь трех изомеров, из которой выделен только 1,2-изомер [451]. Сведения о структуре меркурированных хлор- и бромферроценов [467, 468] не подтверждены [451]. Осуществлено меркурирование серии замещенных ферроценов трифторацетатом ртути [451а].

$$C_5H_5FeC_5H_4R \xrightarrow{Hg(OCOCF_3)_2} RC_5(HgOCOCF_3)_4FeC_5(HgOCOCF_3)_5 \xrightarrow{KCl}$$
$$\longrightarrow RC_5(HgCl)_4FeC_5(HgCl)_5. \qquad R = Me, Et, CN, CHO.$$

При меркурировании карбоксильных и карбонильных производных ферроцена образуются гетеро- и гомоаннулярные ртутьорганические соединения [469, 470]:

$$\text{Fc—C(=O)R} \xrightarrow[2.\ \text{LiCl}]{1.\ \text{Hg(OCOMe)}_2} \text{ClHg—C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—C(=O)R} + \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3(\text{HgCl})\text{—C(=O)R}$$

R = H, Me, OMe, CCl=CHCHO.

Исследование взаимодействия $Hg(OCOMe)_2$ и алкилвинилферроценов показало, что протекают две реакции — присоединение к олефиновой связи и замещение в Ср-кольцо. Присоединение оказалось единственной реакцией для винил- и α-метилвинилферроценов, а замещение в Ср-кольцо — единственная реакция для α-*трет*-бутилвинилферроцена (XXXVIIа) и β,β-диметилвинилферроцена (XXXVIIб). Меркурирование идет в свободное Ср-кольцо и образуются ртутные производные XXXVIII [449].

$$\text{Fc—CR=CR}'_2 \ (\text{XXXVII}) \xrightarrow{\text{Hg(OCOMe)}_2} \text{MeOCOHg—C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—CR=CR}'_2 \ (\text{XXXVIII})$$

XXXVII а: R = *t*-Bu, R′ = H; XXXVII б: R = H, R′ = Me

п-Нитрофенилферроцен при взаимодействии с ацетатом ртути дает с небольшим выходом диртутное производное, а 1,1′-диацетилферроцен не удается промеркурировать [168].

Металлирование замещенных ферроценов литий-, натрий- и калийорганическими соединениями осуществлено на многих примерах.

Алкилферроцены, в отличие от алкилбензолов, металлируются только в циклопентадиенильные кольца как литий-, так и натрий- и калийоргани-

ческими соединениями [200, 362]. Реакция идет труднее, чем с ферроценом [53, 200].

При взаимодействии алкилферроценов и *н*-амилнатрия образуется смесь моно- и диметаллированного производных, даже при эквимольном соотношении реагентов. Предполагают [354], что имеется равновесие между моно- и дианионами, которое сдвигается вправо вследствие большей термодинамической устойчивости дианиона.

$$2\,(\text{R}-C_5H_3^-)Fe(C_5H_5) \rightleftarrows (\text{R}-C_5H_4)Fe(C_5H_4^-) + (\text{R}-C_5H_4)Fe(C_5H_5)$$

Монометаллирование алкилферроценов *н*-амилнатрием идет в 1'- и 3-положения. Только в случае этилферроцена обнаружены небольшие количества 1,2-изомера [354]. Соотношение 1,1'- и 1,3-изомеров в среднем равно 2,6 : 1, т. е. близко к статистическому. По-видимому, влияние электронных факторов одинаково для 1'- и 3-положений. Это согласуется с данными по химическим сдвигам протонов замещенного и свободного колец [354, 467]. При диметаллировании алкилферроценов образуются преимущественно 1,1',3-изомеры, а в случае объемистой *трет*-бутильной группы замещение идет почти целиком в 1',3-положения. При металлировании изопропилферроцена *н*-бутиллитием в эфире были получены те же результаты, что и с амилнатрием [354].

Металлирование кислород-, хлор- и азотсодержащих производных ферроцена (дифенилферроценилкарбинола, метоксиферроцена, хлорферроцена, N,N-диметиламинометилферроцена и др.) бутиллитием идет в положение 2. Это объясняется тем, что литий образует координационную связь с гетероатомом.

$$(X-C_5H_4)Fe(C_5H_5) \xrightarrow{\text{BuLi}} (2\text{-Li}-1\text{-}X-C_5H_3)Fe(C_5H_5)\ (X\rightarrow\text{Li})$$

$X = CPh_2OH$, OMe, Cl, CH_2NMe_2 и др.

Предполагают [471], что при взаимодействии хлорферроцена и *н*-бутиллития промежуточно образуется дегидроферроцен (ферроцин) — ферроценовый аналог дегидробензола.

N,N-Диметиламинометилферроцен металлируется легче, чем ферроцен [472, 473]. Выход монолитиевого производного — более 70%. Диметаллирование N,N-диметиламинометилферроцена *н*-бутиллитием протекает в несколько более жестких условиях и приводит к 1,1',2-изомеру. При этом получаются также и монометаллированные производные (1,2- и 1,1'-изомеры) [473]. Описано металлирование [474] *н*-бутиллитием 1,1'-*бис*-(N,N-диметиламинометил)ферроцена и N,N-диметиламиноэтилферроцена. При взаимодействии α-пиридилферроцена и *н*-бутиллития наряду с металлированием происходит присоединение *н*-бутиллития к пиридиновому ядру [475]. α-Ферроценилхинолин под действием *н*-бутиллития дает только продукты 1,4-присоединения к хинолиновому ядру [476].

$$\text{2-Fc-хинолин} \xrightarrow{\text{BuLi}} \text{4-Bu-2-H-2-Fc-1-Li-1,2,3,4-тетрагидрохинолин} \longrightarrow \text{4-Bu-2-H-2-Fc-1-H-хинолин} \xrightarrow{MnO_2} \text{4-Bu-2-Fc-хинолин}$$

В N-этиламиде ферроценкарбоновой кислоты при действии *н*-бутиллития происходит замещение водорода как в ферроценовом ядре, так и у атома азота [477].

Дизамещенный ферроцен 1,2-$Me_2NCH_2(PPh_2)C_5H_3FeC_5H_5$ металлируется *н*-бутиллитием преимущественно в положение, соседнее с группой CH_2NMe_2 [474]. 2-Хлор-1-метилферроцен металлируется в положение, соседнее с атомом хлора [478].

При металлировании 1,1′-диметоксиферроцена и последующем карбоксилировании получена 1,1′-диметоксиферроцен-2-карбоновая кислота [479]:

Ферроценилацетонитрил, Fc—CH_2CN, металлируется *н*-бутиллитием по CH_2-группе [480, 481].

В результате изучения металлирования производных ферроцена стали доступны гомоаннулярные 1,2-дизамещенные ферроцены, а также ряд три- и полизамещенных ферроценов. Из литийферроценов получены разнообразные моно-, ди- и полизамещенные ферроцены (см. гл. 14).

Для некоторых производных ферроцена осуществлена замена водорода в положении 2 на переходный металл. Так, из N,N-диметиламинометил-, 1-диметиламиноэтил-, тиопивалоил- и пиридилферроценов при действии хлорпалладатов натрия или лития получены ферроценильные производные палладия [482].

$$\text{FcCH}_2\text{NMe}_2 \xrightarrow[\text{MeOH, NaOCOMe}]{\text{Na}_2\text{PdCl}_4} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{PdCl}]_2\text{FeC}_5\text{H}_5$$

Циклопалладирование описано также для гидразонов ацетил- и 1,1'-диацетилферроценов [482а]. Ацетилферроцен с метилпентакарбонилами марганца и рения образует металлоорганические соединения XXXIX [483].

$$\text{FcCOMe} \xrightarrow[\text{M = Mn, Re}]{\text{MeM(CO)}_5} \text{XXXIX}$$

Из N,N-диметиламинометилферроцена металлоорганическое соединение получается лишь при взаимодействии с $MeRe(CO)_5$, а с $MeMn(CO)_5$ реакция идет по аминогруппе и образуется комплекс XL [483].

XL

Аурирование метокси- и нитроферроцена борфторидом *трис*-(трифенилфосфинзолото)оксония в присутствии HBF_4 также идет в соседнее с заместителем положение. Первоначально образующийся дизолотоорганический катионный комплекс XLI превращается при действии цианистого натрия в монозолотоорганическое соединение XLII:

$$\text{XC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5 \xrightarrow[\text{HBF}_4]{(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+\text{BF}_4^-} [\text{XLI}]^+\text{BF}_4^- \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{XLII}$$

X = OMe, NO_2.

Метил-, фенил-, хлор-, бром-, ацетил- и *п*-нитрофенилферроцены аурируются с образованием смеси изомерных катионных комплексов [456]. В щелочной среде ацетилферроцен аурируется по метильной группе [484].

$$\text{Fc—COMe} + (\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+\text{MnO}_4^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Fc—COCH}_2\text{AuPPh}_3.$$

Меркурирование ферроцена [3]. К раствору 46 *г* (0,25 моля) ферроцена в 230 *мл* бензола в двухлитровом стакане прибавляют постепенно в течение 1 часа при механическом перемешивании раствор 80 *г* (0,25 моля) ацетата ртути в 900 *мл* метанола. Перемешивают еще 30 мин., затем добавляют раствор 18 *г* хлористого калия в 60 *мл* воды, и перемешивание продолжают еще 15 мин. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и экстрагируют дихлорэтаном в аппарате Сокслета. При этом в раствор переходит хлормеркурферроцен и ферроцен. Через 30—35 мин. раствор сливают и заменяют свежим дихлорэтаном (при длительном нагревании хлормеркурферроцен разлагается). Экстракцию свежими порциями дихлорэтана повторяют 8 раз (пока вытяжки не становятся бледно-желтыми). Время экстракции постепенно увеличивают до 40—50 мин.

В патроне аппарата Сокслета остается почти чистый гетероаннулярный ди(хлормеркур)ферроцен, вес которого равен 46 *г*, т. е. 30% ферроцена превращается в ди(хлормеркур)ферроцен.

Дихлорэтан отгоняют в вакууме. Растворитель от фильтрата также отгоняют в вакууме. Остатки соединяют и экстрагируют в аппарате Сокслета низкокипящим петролейным эфиром в течение 5—6 час. (до почти бесцветных вытяжек). Оставшийся в патроне хлормеркурферроцен (вес 40—50 *г*) загрязнен ди(хлормеркур)ферроценом. Его перекристаллизовывают из ксилола (можно из *н*-бутанола), предварительно нагревая растворитель до кипения. Выход хлормеркурферроцена — 40 *г* (38% от теорет.). Т. пл. 194—196 °C (с разл.).

Металлирование хлорферроцена. 1,2-Хлорферроценборная кислота [485]. Реакцию проводят в токе азота. К эфирному раствору 5 *г* хлорферроцена прибавляют эфирный раствор 1,25 *г* *н*-бутиллития. Смесь нагревают в течение 5 час. и оставляют на ночь. Полученное литийорганическое соединение хлорферроцена прибавляют (при —70 °C) к эфирному раствору 30 *г* три-(*н*-бутил)бората. Реакционную смесь перемешивают до тех пор, пока она не нагревается до комнатной температуры, и оставляют на ночь. Затем смесь разлагают 1%-ным раствором H_2SO_4. Эфирный раствор обрабатывают несколько раз по 10 *мл* 10%-ным раствором KOH. Из эфирного раствора выделяют 0,68 *г* (13%) непрореагировавшего хлорферроцена. Щелочные вытяжки промывают небольшим количеством эфира, и затем через щелочной раствор пропускают ток CO_2. Выпавшую 1,2-хлорферроценборную кислоту отфильтровывают, промывают водой и высушивают над 65%-ной H_2SO_4. Получают 3,7 *г* (62% от теорет., считая на взятый хлорферроцен) 1,2-хлорферроценборной кислоты, представляющей собою желтое кристаллическое вещество, зеленеющее на воздухе, растворимое в бензоле, эфире, ацетоне, спирте, воде. При нагревании легко превращается в ангидрид.

VII. РЕАКЦИИ СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

В реакцию со свободными радикалами вступают соли ферроцения. Ферроцен не реагирует со свободными радикалами.

Наиболее важная в препаративном отношении свободнорадикальная реакция в ферроценовом ряду — арилирование ферроцена солями арилдиазониев. Эта реакция протекает на первой стадии как окислительно-восстановительная: ферроцен окисляется диазо-катионом до ферроцений-катиона, который затем реагирует с арильными радикалами, образующимися при распаде арилдиазорадикалов.

Арилирование производных ферроцена, за исключением моноарилферроценов, протекает обычно с очень низкими выходами. Гетероаннулярные дизамещенные ферроцены с двумя электроноакцепторными заместителями разрушаются при действии солей арилдиазониев (см. гл. 5).

Арилирование ферроцена арилгидразинами в присутствии $AlCl_3$ протекает по гетеролитическому типу [486].

$$Fe(C_5H_5)_2 + \overset{\delta+}{Ar}NHNH_2 \cdot \overset{\delta-}{AlCl_3} \longrightarrow [FcArH]^+[H_2NNHAlCl_3]^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Fc{-}Ar + H_2NNHAlCl_2 + HCl.$$

А. АРИЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен реагирует с солями арилдиазониев с образованием арилферроценов. В зависимости от условий реакции получаются преимущественно моно- или гетероаннулярные *бис*-арилферроцены с препаративными выходами.

$$C_5H_5FeC_5H_5 \xrightarrow{ArN_2X} \begin{cases} C_5H_5FeC_5H_4Ar \\ Fe(C_5H_4Ar)_2 \end{cases}$$

Кроме того, в незначительных количествах образуются гомоаннулярные 1,2- и 1,3-*бис*-арилферроцены и ферроценилбифенилы. Они выделены лишь в нескольких случаях при тщательном хроматографировании на окиси алюминия [487, 488]. Арилдиазоацетаты [3, 489] и N-нитрозоацетанилид [490, 491] реагируют подобно солям арилдиазониев.

Арилирование ферроцена с помощью диазосоединений — хороший препаративный метод синтеза арилферроценов. Реакция проводится обычно в уксусной кислоте. Описано также ариллирование ферроцена солями арил-

диазониев в среде вода—эфир [3, 489, 492 493], в водном ацетоне [319, 487, 490, 494] и в галогенуглеводородах [495—497].

Выходы арилферроценов значительно колеблются (от 10—20% до 60—80%) в зависимости от характера заместителей в бензольном кольце. Наилучшие результаты получены с фенил- [487, 489, 490, 498], *п*-нитрофенил- [3, 168, 489, 490, 494, 498] и с *п*-толилдиазониевыми солями [489, 499] (суммарный выход моно- и диарилферроценов более 70%).

Описаны реакции ферроцена с *бис*-диазониевыми солями [496]. Таким способом с хорошим выходом получен 1,3-диферроценилбензол:

$$\text{Fc—H} \xrightarrow{1,3\text{-}C_6H_4(N_2BF_4)_2} 1,3\text{-}Fc_2C_6H_4.$$

Борфторид *бис*-диазония, *p*-$BF_4N_2C_6H_4C_6H_4N_2BF_4$-*p*, реагирует с ферроценом, давая диферроценильное производное дифенила *p*-Fc—$C_6H_4C_6H_4$—Fc-*p*, а хлориды диазотированных диаминодифенилов при реакции с ферроценом образуют полимеры [500]. Взаимодействие ферроцена с диазотированным 1,8-диаминонафталином приводит к ферроценилпроизводным аценафтена XLIII и нафталина XLIV и XLV [496].

Fc + 1,8-$(N_2BF_4)_2C_{10}H_6$ ⟶ XLIII + XLIV + XLV

Диазотированный β-аминопиридин взаимодействует с ферроценом аналогично солям арилдиазониев [465].

$$\text{Fe} \xrightarrow{NC_5H_4N_2Cl\text{-}\beta} \text{Fe} + \text{Fe}$$

Моноарилферроцены получаются обычно с более высокими выходами, чем *бис*-арилферроцены. Соотношение моно- и *бис*-арилферроценов зависит от количества взятой в реакцию соли арилдиазония и природы арильной группы. Вероятно, весьма существенным фактором в определении этого соотношения должны являться различия в окислительно-восстановительных потенциалах ферроцена, моноарилферроцена и арилдиазо-катиона (см. ниже механизм реакции арилирования). Большое количество моноарилферроценов с разнообразными заместителями в арильной группе синтезировано в связи с тем, что изучалось их окисление по атому железа и проводился корреляционный анализ влияния заместителей (см. гл. 4).

Реакция ферроцена с некоторыми орто-замещенными арилдиазониевыми солями в галогенуглеводородах (хлористом метилене, хлороформе, бромтрихлорметане и хлористом этилидене) осложняется взаимодействием с растворителем и приводит к образованию значительных количеств карбонилсодержащих соединений (ферроценальдегид, ацетилферроцен, ферроценкарбоновая кислота) [495]. Вероятно, арильный радикал реагирует с растворителем, генерируя галогенсодержащий алкильный радикал, который далее реагирует с ионом ферроцения. Диазониевые соли, полученные из 2-метил-, 2-этил-, 2,6-диметил- и 2,4,6-триметиланилина, дают лишь карбонилсодержащие ферроцены, в то время как соли диазония, приготовленные из *о*-иодани-

лина, *о*-аминобифенила, 2,6-диметил-4-нитроанилина и 2,4-диметил-6-нитроанилина, дают продукты арилирования наряду с небольшим количеством карбонилсодержащих ферроценов [495].

Обстоятельные исследования механизма арилирования ферроцена солями арилдиазониев не проводились. Считают [491, 494, 496, 501, 502], что диазо-катион окисляет ферроцен до иона ферроцения, являющегося катион-радикалом, который далее реагирует с арильным радикалом.

$$\text{Fe}(C_5H_5)_2 + ArN_2^+ \longrightarrow \text{Fe}^+(C_5H_5)_2 + ArN_2^{\bullet},$$

$$ArN_2^{\bullet} \longrightarrow Ar^{\bullet} + N_2,$$

$$\text{Fe}^+(C_5H_5)_2 + Ar^{\bullet} \longrightarrow [(C_5H_5)\text{Fe—Ar}(C_5H_5)]^+ \longrightarrow [(C_5H_5)\text{Fe}(C_5H_5)(H)(Ar)]^+ \longrightarrow (C_5H_4Ar)\text{Fe}(C_5H_5) + H^+.$$

При этом для переходного комплекса постулируются структуры того же типа, что при электрофильном замещении в ферроцене. Доводы в пользу такой схемы механизма следующие. Ферроцен не реагирует со свободными радикалами, образующимися из фенилазотрифенилметана [487, 488, 490, 491], перекиси бензоила [488, 491], азо-*бис*-изобутиронитрила [491] и некоторых других соединений [490, 491, 494, 500], тогда как катион ферроцения в аналогичных условиях взаимодействует с соответствующими свободными радикалами (см. раздел VII.В). Наличие в реакционной смеси при арилировании ферроцена солями арилдиазониев свободных арильных радикалов несомненно, так как выделены типичные продукты их превращений (диарилы [487, 489] деаминированные арены [487, 489, 496, 502], азосоединения [487, 489]). В продуктах арилирования, как уже отмечалось, всегда имеются соли ферроцения и замещенного ферроцения. Производные ферроцена, окисляющиеся труднее ферроцена, арилируются обычно с низкими выходами (см. раздел VII.Б).

Однако следует отметить, что нет оснований исключать первоначально высказанное предположение [487, 490] об образовании на первой стадии комплекса с переносом заряда ферроцена с диазо-катионом.

В табл. 7 приведены соли арилдиазониев ArN_2X, используемые для арилирования ферроцена.

Б. АРИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЕВ

Монозамещенные ферроцены арилируются солями арилдиазониев преимущественно в свободное пятичленное кольцо.

$$(C_5H_4X)\text{Fe}(C_5H_5) \xrightarrow{ArN_2^+} (C_5H_4X)\text{Fe}(C_5H_4Ar)$$

Описано арилирование алкил- [499, 522], арил- [22, 490, 499], карбометокси- [499, 523, 524], ацилферроценов [168, 499, 523—525] и полиметиленферроценилена [92]. Выходы низкие (5—20%).

При арилировании метил- и этилферроцена [499] наряду с моно- получены также ди- и полиарилированные продукты. Замещенные ферроцены с элек-

Таблица 7. Арилдиазониевые соли ArN_2X, применяемые для арилирования ферроцена

Ar	Литература	Ar	Литература
C_6H_5	[218, 487—490, 498, 503—505]	C_6H_4OH-*o*,-*m*,-*p*	[74, 487, 490, 492, 498, 505]
C_6H_4F-*o*	[497]	C_6H_3-3-OMe-4-COMe	[505]
C_6H_4F-*m*,-*p*	[497a]	C_6H_3-2-Me-4-NO_2	[495, 497]
C_6H_4Cl-*o*,-*m*,-*p*	[490, 498, 503, 505]	C_6H_3-2-Me-5-NO_2	[497]
C_6H_4Br-*o*,-*m*,-*p*	[495, 497, 503, 505, 506]	C_6H_3-2-Me-6-NO_2	[495, 497]
C_6H_4J-*o*	[495, 497]	C_6H_3-2-COOH-4-NO_2	[493]
C_6H_4OMe-*o*,-*m*,-*p*	[95, 487—490, 497, 503, 505, 508]	C_6H_3-4-COOH-3-OH	[517]
C_6H_4OEt-*o*	[497]	$C_6H_3Me_2$-2,6; -3,4; -3,5	[495, 505]
C_6H_4OPh-*m*,-*p*	[124]	(бензотиазол: —S—, >CMe, —N=)	[518, 519]
$C_6H_4SO_3H$-*p*	[490]		
$C_6H_4SO_2Me$-*p*	[505]	(бензотиазол: —S—, >CMe, —N=)	[518, 519]
C_6H_4Me-*o*,-*m*,-*p*	[489, 490, 495, 497, 499, 505]		
$C_6H_4CF_3$-*m*	[497, 505]		
C_6H_4CHO-*m*,-*p*	[505, 509—511]	C_6H_2-2-NO_2-Me_2-4,6	[495]
C_6H_4COMe-*o*,-*m*,-*p*	[218, 487, 488, 503, 505, 507, 509, 512—514]	C_6H_2-4-NO_2-Me_2-2,6	[495, 497]
		$C_{10}H_7$-α,-β	[107, 489]
		$C_{10}H_6COOH$-1,8	[498]
C_6H_4COOH-*o*	[497, 512]	(нафтил)—$N{=}NC_6H_4X$	[520]
C_6H_4COOMe-*o*,-*m*	[497, 512, 512a]		
C_6H_4COOEt-*m*,-*p*	[497]		
C_6H_4CN-*p*	[497, 505]		
C_6H_4Ph-*o*,-*p*	[497, 498, 515]	X = COOH-*m*,-*p*,	
$C_6H_4CH_2COOH$-*p*	[516]	NO_2-*p*, SO_2NH_2-*p*	
$C_6H_4CH_2COOMe$-*o*,-*m*,-*p*	[512]	C_5H_4N-β	[465]
$C_6H_4CH_2C(COOEt)$-*p* (с группой NHCHO)	[48]	$C_6H_4(N_2BF_4)_2$-*m* *	[496]
		p-$XN_2C_6H_4C_6H_4N_2X$-*p* *	[496, 500, 521]
$C_6H_4N{=}NPh$-*p*	[501]	ClN_2—C_6H_3(COOH)—C_6H_3(COOH)—N_2Cl *	[500]
$C_6H_3Cl_2$-3,4	[505]		
C_6H_3-4-Cl-3-CF_3	[505]		
$C_6H_3(NO_2)_2$-2,4	[490]	F_4BN_2 N_2BF_4 * (нафталин)	[496]
$C_6H_3(OMe)_2$-3,4	[95]		
$C_6H_4NO_2$-*o*,-*m*,-*p*	[3, 487, 489, 490, 492, 495, 498, 503, 505, 507]		
$C_6H_4NMe_2$-*p*	[505]		

* Строение арилдиазониевой соли приведено полностью.

троноакцепторными группами, окисляющиеся труднее ферроцена, дают только моноарильные производные с низкими выходами [499], что находится в соответствии с приведенной выше схемой механизма арилирования ферроцена.

Гетероаннулярные диацилферроцены в условиях арилирования ферроцена реагируют [168, 499, 523—525] с солями арилдиазониев с разрушением ферроценового ядра и образованием азопроизводных фульвена (см. гл. 5). Механизм этого превращения не изучен. Формально реакция протекает по связи железо—кольцо. Разрушение диацилферроценов при pH, при котором проводится реакция, без диазосоединения не происходит. Нет оснований также предполагать, что сначала происходит азосочетание с диацилферроце-

ном, а затем разрыв связи железо—кольцо, так как для диацилферроценов неизвестны реакции электрофильного замещения.

1,1'-Ди(карбометокси)ферроцен и моноацилферроцены при действии *п*-нитрофенилдиазония образуют с очень низкими выходами замещенные *п*-нитрофенилферроцены и продукты разрушения ферроценового ядра [499, 523—525].

В. РЕАКЦИИ КАТИОНА ФЕРРОЦЕНИЯ СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Ферроцен не взаимодействует со свободными радикалами в условиях, исключающих образование катиона ферроцения [486, 487, 490, 491, 494, 502]. Соли ферроцения, являющиеся катион-радикалами, реагируют как с арильными, так и с алкильными радикалами.

Показано [396, 494], что арильные радикалы, получающиеся при окислении арилгидразинов, арилируют соли ферроцения. Так, при взаимодействии тетрафторбората ферроцения с фенилгидразином образуются ферроцен и фенилферроцен.

$$3(C_5H_5)_2Fe^+BF_4^- + PhNHNH_2 \longrightarrow Ph^\bullet + N_2 + 3(C_5H_5)_2Fe + 3HBF_4,$$

$$(C_5H_5)_2Fe^+BF_4^- + Ph^\bullet \longrightarrow C_5H_5FeC_5H_4{-}Ph + HBF_4.$$

Арилферроцены получаются с довольно хорошими выходами, если на смесь ферроцена и арилгидразина действовать окисью серебра в кислой среде.

$$2(C_5H_5)_2Fe + Ag_2O + 2H^+ \longrightarrow 2(C_5H_5)_2Fe^+ + 2Ag + H_2O,$$

$$2ArNHNH_2 + 3Ag_2O \longrightarrow 2Ar^\bullet + 2N_2 + 6Ag + 3H_2O,$$

$$(C_5H_5)_2Fe^+ + Ar^\bullet \longrightarrow C_5H_5FeC_5H_4{-}Ar + H^+.$$

Реакция проведена с фенил-, *п*-метоксифенил-, *п*-хлорфенил-, пентафторфенил-, *п*-нитрофенил-, 2,4-динитрофенил- и α-нафтилгидразинами. Метил-, бензил- и бензоилгидразины реагируют аналогично арилгидразинам, давая соответствующие производные ферроцена [494].

При взаимодействии фенилазотрифенилметана и соли ферроцения получаются фенилферроцен, тритил- и 1,1'-дитритилферроцен, трифенилкарбинол и ферроцен [396, 494].

Высокая активность катиона ферроцения в реакциях со свободными радикалами проявляется при его взаимодействии с алкильным радикалом, образующимся при разложении азо-*бис*-изобутиронитрила. При этом получается 2-циано-2-ферроценилпропан [399, 502]:

$$(C_5H_5)_2Fe^+ + Me_2(CN)C^\bullet \longrightarrow Fc{-}C(CN)Me_2 + H^+.$$

Реакцией с галогенсодержащими алкильными радикалами объясняется образование карбонилсодержащих ферроценов при арилировании ферроцена арилдиазониями в среде галогенуглеводородов (см. раздел VII.А).

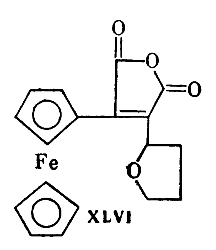
Взаимодействие ферроцена и трихлорметильного радикала, образующегося при термическом разложении трихлоруксусной кислоты в присутствии хлорной меди, также, вероятно, сопровождается окислением ферроцена до катиона. После гидролиза трихлорметилферроцена выделена ферроценкарбоновая кислота (выход около 6%) [527]. Карбонилсодержащие соединения получаются при УФ-облучении растворов ферроцена в смеси галогенуглеводородов с этанолом [529].

Описаны также реакции ферроцена, протекающие через промежуточное образование катиона ферроцения, с такими свободно-радикальными реагентами, как перекись бензоила и *трет*-бутиловый эфир пербензойной кислоты [491, 502, 529].

Взаимодействие ферроцена и малеинового ангидрида (в тетрагидрофуране, в присутствии перекиси водорода) протекает как свободно-радикальное. Из смеси продуктов реакции выделено производное ферроцена, имеющее

8 Заказ № 2079

структуру XLVI. Условия реакции не исключают промежуточного образования катиона ферроцения [530].



Фенилферроцен и 1,1'-дифенилферроцен [218, 490]. Раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 7,5 *г* (0,08 моля) анилина, 5,8 *г* (0,09 моля) нитрита натрия, 5 *мл*. конц. H_2SO_4 и минимального количества воды, быстро добавляют к перемешиваемому раствору 10 *г* (0,05 моля) ферроцена в 400 *мл* уксусной кислоты при комнатной температуре. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Образовавшийся темно-коричневый раствор выливают примерно в 1 *л* воды и обрабатывают бисульфитом натрия для восстановления солей ферроцения и фенилферроцения. Водный раствор экстрагируют несколько раз эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают несколько раз водой, раствором Na_2CO_3 и снова водой. После удаления растворителя остается 13 *г* темно-коричневого масла, содержащего кристаллы. Перегонкой с паром от сырого продукта отделяют непрореагировавший ферроцен (1,4 *г*). Остаток экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом магния. После удаления эфира сырую смесь растворяют в целлозольве В и хроматографируют на Al_2O_3 (600 *г*). Элюирование проводят целлозольвом В. Получают 5,35 *г* фенилферроцена, т. пл. 90—100 °С, и 0,80 *г* 1,1'-дифенилферроцена, т. пл. 156—157 °С. Сырой фенилферроцен перекристаллизовывают из смеси эфира и целлозольва В. Выход — 5 *г*, т. пл. 114—115 °С.

Дизамещенный ферроцен будет главным продуктом реакции, если взять двухкратный избыток соли диазония, и проводить реакцию при 0 °С.

***п*-Нитрофенилферроцен [489].** 60 *г* (0,435 моля) *п*-нитроанилина растворяют при нагревании в смеси 125 *мл* конц. HCl и 125 *мл* воды. К раствору добавляют 400 *г* льда. При энергичном перемешивании к смеси приливают раствор 34,5 *г* (0,5 моля) нитрита натрия в 80 *мл* воды. Через 10 мин. избыток азотистой кислоты удаляют прибавлением мочевины, раствор нейтрализуют ацетатом натрия, отфильтровывают и прибавляют при энергичном перемешивании к раствору 20 *г* (0,107 моля) ферроцена в 600 *мл* эфира, охлажденного до —10 °С. Прибавление проводят с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала —2 °С. Через 2 часа перемешивание прекращают, выпавший осадок отфильтровывают, соединяют с веществом, полученным из фильтрата после удаления эфира, сушат на воздухе и экстрагируют в аппарате Сокслета смесью петролейного эфира и бензола (2 : 1). После удаления растворителя получают 21 *г* (64% от теорет.) *п*-нитрофенилферроцена в виде темно-вишневых пластинчатых кристаллов, т. пл. 166,5—167,5 °С (из петролейного эфира). Препарат, очищенный хроматографически (на окиси алюминия), имеет т. пл. 173 °С (из гексана) [494].

VIII. ЦИАНИРОВАНИЕ

В солях ферроцения водород заменяется на CN-группу при действии жидкой синильной кислоты в тетрагидрофуране [531, 532].

$$(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^- \xrightarrow[THF]{HCN} C_5H_5FeC_5H_4CN.$$

Выход нитрила увеличивается до 80—85%, если готовую соль ферроцения заменить смесью ферроцена и безводного хлорного железа (4 моля на 1 моль ферроцена).

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow[THF]{FeCl_3,\ HCN} C_5H_5FeC_5H_4CN.$$

Во всех случаях нитрил ферроценкарбоновой кислоты выделяется из реакционной смеси в восстановленном состоянии, а не в виде катиона.

Осуществлено цианирование производных ферроцена. Таким способом синтезирована серия нитрилов замещенных ферроценкарбоновых кислот [531—532].

При действии на ферроцен синильной кислоты и хлорного железа, взятыми в большом избытке (10 молей $FeCl_3$), получен динитрил 1,1′-ферроцендикарбоновой кислоты с хорошим выходом (68%).

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow[THF]{FeCl_3,\ HCN} Fe(C_5H_4CN)_2.$$

Нитрилы ферроценкарбоновых кислот использованы для синтеза других производных ферроцена [534, 535].

Влияние заместителей в ферроценовом ядре на реакцию цианирования такое же, как и при реакциях электрофильного замещения (исключение составляет лишь фенильная группа). Электроноакцепторные заместители (хлор, бром, циан-, *п*-нитрофенил-, фенилсульфо-, карбометокси- и, особенно, ацетил- и нитрогруппы) затрудняют реакцию и благоприятствуют образованию преимущественно или исключительно гетероаннулярных изомеров [531—533].

$$RC_5H_4FeC_5H_5 \xrightarrow[THF]{FeCl_3,\ HCN} RC_5H_4FeC_5H_4CN.$$

$$R = COMe,\ NO_2,\ Cl,\ Br,\ C_6H_4NO_2\text{-}p,\ SO_2C_6H_5,\ CN.$$

При цианировании производных ферроцена с электронодонорными заместителями (метил и этил) получается смесь нитрилов изомерных алкилферроценкарбоновых кислот [535], в которой преобладают гомоаннулярные изомеры [531—536].

При цианировании фенилферроцена циангруппа входит преимущественно в замещенное кольцо, таким образом фенильный заместитель в ферроценовом ядре в реакции цианирования, в отличие от реакций электрофильного замещения (ацилирования и дейтерирования), а также реакции окисления в ферроцений-катион проявляет электронодонорные свойства [533, 537, 538].

Определено соотношение изомерных нитрилов, образующихся при цианировании метил-, этил- и фенилферроценов [539—541].

$$RC_5H_4FeC_5H_5 \xrightarrow[THF]{FeCl_3,\ HCN} 2\text{-}CN\text{-}1\text{-}RC_5H_3FeC_5H_5 + 3\text{-}CN\text{-}1\text{-}RC_5H_3FeC_5H_5 + RC_5H_4FeC_5H_4CN \qquad R = Me,\ Et,\ Ph.$$

Во всех случаях, в замещенном кольце наиболее реакционноспособно положение 2. При ацилировании алкилферроценов (см. раздел II.B) в большем количестве образуются 1,3-алкилацетилферроцены. Такое отличие, вероятно, связано с меньшим размером циангруппы, вследствие чего пространственные факторы в реакции цианирования играют значительно меньшую роль, чем в реакции ацилирования.

Влияние заместителей на реакцию цианирования показывает, что она не является реакцией бимолекулярного нуклеофильного замещения водородов в катионе ферроцения.

При обсуждении механизма этой необычной реакции следует учитывать следующие ее особенности: 1) В реакцию вступает ферроцений-катион, а конечный продукт — нитрил ферроценкарбоновой кислоты — выделяется в восстановленной форме. 2) В реакции участвует окислитель, роль которого выполняет хлорное железо или ферроцений-катион. 3) Влияние заместителей, за исключением фенильного, такое же, как и при реакциях электрофильного замещения. Фенильный заместитель в реакции цианирования проявляет электронодонорные свойства. 4) В реакционной смеси происходит связывание циан-аниона катионом ферроцения, при этом из молекулы синильной кислоты освобождается протон, что обнаруживается по понижению pH среды

(на 0,5—0,8) при сливании растворов синильной кислоты и борфторида ферроцения [542].

$$(C_5H_5)_2Fe^+ + HCN \rightleftarrows (C_5H_5)_2FeCN + H^+.$$

С другой стороны, добавление соляной кислоты в реакционную смесь снижает выход нитрила ферроценкарбоновой кислоты [542]. 5) В реакционной смеси не удается обнаружить кинетически независимую частицу CN (в виде катиона или радикала[8]). Так, тиофен, несколько более активный в реакциях электрофильного замещения чем ферроцен [68], добавленный в реакционную смесь (как в присутствии ферроцена, так и в его отсутствие), не цианируется. Последний факт дает основание отвергнуть схемы, включающие атаку кинетически независимым радикалом или катионом CN.

Данная выше характеристика реакции цианирования позволяет предложить следующую общую схему механизма этой реакции: циан-анион координируется на атоме железа, затем происходит внутримолекулярная миграция CN-группы в пятичленное кольцо.

$$(C_5H_5)_2Fe^+ \xrightarrow{CN^-} [(C_5H_5)_2Fe{-}CN] \xrightarrow{FeCl_3} C_5H_5FeC_5H_4{-}CN + H^+.$$

Такого типа реакции замещения, с первичной атакой по атому металла комплексного соединения и последующим переходом атакующей частицы в лиганд, А. Н. Несмеянов предложил называть рикошетными [536].

Поскольку неизвестно, в каком виде мигрирует циангруппа (в виде катиона или радикала), в рамках этой общей схемы может быть предложено несколько вариантов более детализированных механизмов.

В заключение следует подчеркнуть, что реакция цианирования уникальна как в отношении ферроцена, так и в отношении синильной кислоты. Попытки распространить эту реакцию на другие π-комплексы переходных металлов (π-циклопентадиенилтрикарбонилмарганец, никелоцен, дибензолхром, дициклопентадиенильные производные титана и бензолциклопентадиенилжелезо), а также осуществить миграцию ковалентно связанной с атомом железа циангруппы в циклопентадиенилдикарбонилжелезоцианиде в пятичленное кольцо, или найти другие реагенты вместо синильной кислоты оказались безуспешными [542]. Осуществлено лишь с низким выходом (3%) цианирование соли рутеноцения [544].

Нитрил ферроценкарбоновой кислоты [531, 532]. К раствору 3,72 *г* (0,02 моля) ферроцена в 50 *мл* тетрагидрофурана постепенно прибавляют 13 *г* (0,08 моля) безводного $FeCl_3$, затем приливают 25 *мл* жидкой HCN. Смесь нагревают до кипения в течение 3—4 час. с обратным холодильником, соединенным с поглотительной склянкой, наполненной раствором перманганата, и оставляют на ночь. Затем прибавляют 10%-ный раствор едкого натра до исчезновения дихроичного ферроцениевого окрашивания, и смесь экстрагируют эфиром. Эфир отгоняют, остаток растворяют в петролейном эфире и хроматографируют на Al_2O_3. Ферроцен элюируют петролейным эфиром, нитрил ферроценкарбоновой кислоты — смесью петролейного эфира с бензолом (1 : 1). Получают 3,3 *г* (86%) нитрила ферроценкарбоновой кислоты, т. пл. 107—108 °С (из петролейного эфира).

IX. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

Ферроцен и замещенные ферроцены вступают в реакции конденсации и сополимеризации различных типов. Конденсация ферроценов с разнообразными реагентами по Фриделю—Крафтсу описана в гл. 3, раздел II. Диалкиламинометилирование ферроценов рассматривается в гл. 3, раздел V.

---

[8] В работе [543] показано, что циан-радикал является электрофильной частицей.

Конденсация ферроценов с карбонильными соединениями протекает через промежуточное образование ферроценилметильных катионов и поэтому рассматривается в гл. 12.

Реакция полирекомбинации ферроцена и алкилферроценов под действием перекиси *трет*-бутила, приводящая к полимерам, и различные реакции полимеризации и сополимеризации ферроценов кратко изложены в гл. 18.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Woodward R. B., Rosenblum M., Witing M. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3458.
2. *Rosenblum M., Santer J. O.* — Ibid., 1959, vol. 81, p. 5517.
3. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1954, т. 97, с. 459.
4. *Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б.* — ДАН СССР, 1952, т. 86, с. 337; *Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Белякова З. В.* — Там же, 1955, т. 102, с. 113.
5. *Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G. W.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3416.
6. *Riemsehneider R., Helm D.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1961, Bd. 646, S. 10.
7. *Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1958, p. 650.
8. *Hauser C. R., Lindsay J. K.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 482.
9. *Hauser C. R., Lindsay J. K.* — Ibid., p. 906.

9a. *Несмеянов А. Н., Пушин А. Н., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1685.

10. *Alper H., Kempuer S. H.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 2303.
11. *Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 76.
12. *Toma Š., Kaluzayova E.* — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 540.
13. *Goldberg S. I., Breland J. G.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 1499.
14. *Slig A., Kanneth K., Agneta S.* — Chem. scr., 1975, vol. 7, p. 97.
15. *Schlögl K., Egger H.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 376.
16. *Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1866.
17. *Соколова Е. Б., Чалых Г. П., Суслов А. П.* — ЖОХ, 1968, т. 38, с. 537.
18. *Schaaf R. L., Leuk C. T.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 3238.
19. *Hall D. W., Richards J. H.* — Ibid., p. 1549.
20. *Vogel M., Rausch M., Rosenberg H.* — Ibid., 1957, vol. 22, p. 1016.
21. *Cais M., Eiseustadt A.* — Ibid., 1965, vol. 30, p. 1148.
22. *Rosenblum M., Santer J. O., Howells W. G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 1450.
23. *De Joung E. L.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1312.
24. *Gokel G. W., Ugi I. K.* — J. Chem. Educ., 1972, vol. 49, p. 294; РЖХим, 1972, 22А65.
25. *Gautheron B., Tirouflet J., Boichaid J.* — Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 658.
26. *Mc Mauus S. P.* — J. Ala Acad. Sci., 1969, vol. 40, p. 90; C. A., 1969, vol. 71, 108978.
27. *Gokel G. W., Ugi I. K.* — Angew. Chem., 1971, Bd. 83, S. 178.
28. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П.* и др. — ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 888.
29. *Fischer E. O., Foerster M. von, Kreiter C. G., Schwarzhaus K. E.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7. p. 113.
30. Pat. 1361470 (France), 1964; C. A., 1965, vol. 63, 13461.
31. *Furdik M., Elecko P., Toma Š., Suchy J.* — Chem. zvěst., 1960, sv. 14, s. 501; РЖХим, 1961, 13Ж299.
32. *Rinehart K. L., Motz K. L., Moon S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2749.
33. Pat. 3415859 (USA), 1968; C. A., 1969, vol. 70, 78158.
34. *Паушкин Я. М., Бочаров Б. В., Смирнов А. П.* и др. — Пласт. массы, 1964, № 9, с. 3.
35. Pat. 2810737 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5479.
36. *Gilbert J. C., Monti S. A.* — J. Chem. Educ., 1973, vol. 50, p. 369; РЖХим, 1974, 1А59.
37. Pat. 2859233 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 8161.
38. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Лейзерах В. С.* — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 1594.
39. *Bozak R. E.* — J. Chem. Educ., 1966, vol. 43, p. 73.
40. *Hartley F. R., Temple-Nidd G.* — Educ. Chem., 1975, vol. 12, p. 6, 11; C. A., 1975, vol. 83, 57488; *Pittman C. U., Jr., Voges R. L., Jones W. R.* — Macromolecules, 1971, vol. 4, p. 291.
41. *Pavlik I., Handler K., Dvozak V.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1962, vol. 30, p. 3052.
42. *Weinmayr V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
43. *Wolf L., Beer M.* — Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 442.
44. Pat. 2821512 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 6842.
45. Pat. 2988562 (USA), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 22338.

46. *Губин С. П.*, *Шепилов И. П.*, *Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 384.
47. *Spilners I. J.*, *Larson J. G.* — Org. Mass Spectrom., 1970, vol. 3, p. 915.
48. *Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1957, Bd. 88, S. 601.
49. *Elecko P.*, *Foltinova P.*, *Salisova M.* et al. — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, s. 94; C. A., 1974, vol. 81, 13631.
50. *Соколова Е. Б.*, *Чалых Г. П.*, *Маликова Г. А.* и др. — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1333.
51. Pat. 3432533 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 71, p. 3486.
52. *Rausch M. D.*, *Coleman L. E.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 107.
53. *Несмеянов А. Н.*, *Перевалова Э. Г.*, *Тюрин В. Д.*, *Губин С. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1938.
54. *Rinehart K. L.*, *Curby R. I.*, *Sokol P. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3420.
55. *Mc Donnell J. J.*, *Pochopien D. J.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 2092.
56. *Turbitt T. D.*, *Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 46, p. 109.
56a. *Крейндлин А. З.*, *Рыбинская М. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2120.
57. *Barr T. H.*, *Watts W. E.* — Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 3219.
58. Pat. 1396274 (France), 1963; C. A., 1965, vol. 63, 1820.
59. Pat. 1396273 (France), 1965; C. A., 1965, vol. 63, 7045.
60. *Wilkus E. V.*, *Rauscher W. H.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 2889.
61. Pat. 3321501 (USA), 1967; цит. по [*Johnson J. C.* Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev.; N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 142].
62. Pat. 3324157 (USA), 1967; цит. по [61, с. 221].
63. *Schlögl K.*, *Mohar A.*, *Peterlik M.* — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 921.
64. Pat. 864197 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 17647.
65. Pat. 3109852 (USA), 1963; цит. по [61, с. 248].
66. *Floris B.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2774.
67. *Slocum D. W.*, *Tucker S.*, *Engelmann T. R.*, *Davis J.* — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1971, vol. 1, p. 93.
68. *Schlögl K.*, *Pelousek H.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1962, Bd. 651, S. 1.
69. Pat. 2453977 (BRD), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 114640.
70. *Schlögl K.*, *Steyrer W.* — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 1520.
71. *Gautheron B.*, *Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 1384; РЖХим, 1973, 21Ж329.
72. *Horspool W. M.*, *Sutherland R. G.*, *Thomson B. J.* — J. Chem. Soc., 1971, p. 1550.
73. *Rausch M. D.*, *Pryge C. A.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 26, p. 141.
74. *Baker A. W.*, *Bublitz D. E.* — Spectrochim. acta, 1966, vol. 22, p. 1787.
75. Pat. 819108 (Gr. Brit.), 1959; C. A., 1960, vol. 54, 7732.
76. *Leigh T.* — J. Chem. Soc., 1964, p. 3294.
77. *Hon F. H.*, *Tidwell T. T.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1782.
78. Pat. 898633 (Gr. Brit.), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 15156.
79. *Letourneux J. P.*, *Gautheron B.*, *Broussier R.* — Compt. rend., 1974, vol. 278C, p. 925; РЖХим, 1974, 17Ж446.
80. *Abram T. S.*, *Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1975, p. 113.
81. Pat. 2453936 (BRD), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 97572.
82. *Eiseustadt A.*, *Cais M.* — Israel J. Chem., 1967, vol. 5, p. 37.
83. *Gautheron B.*, *Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3636; РЖХим, 1972, 8Ж588.
84. *Craw-ford W.*, *Furbitt T. D.*, *Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 105, p. 341.
85. *Horspool W. M.*, *Sutherland R. G.*, *Thomson B. J.* — J. Chem. Soc., 1971, p. 1558.
86. *Letourneux J. P.*, *Gautheron B.*, *Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2171; РЖХим, 1976, 12Ж448.
87. *Rausch M.*, *Vogel M.*, *Rosenberg H.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 903.
88. *Weliky N.*, *Gould E. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2742.
89. *Bigam G.*, *Hooz J.*, *Linke S.* et al. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 1825.
90. *Тюрин В. Д.*, *Наметкин Н. С.*, *Губин С. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1866.
91. *Biehl E. R.*, *Reeves P. C.* — Synthèses, 1973, p. 360.
92. *Bruce M. I.*, *Melvin M. J.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2107.
93. *Несмеянов А. Н.*, *Кочеткова Н. С.*, *Вильчевская В. Д.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1990.
94. *Schaaf R. L.* — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 107.
95. *Lorkowski H.-J.* — J. prakt. Chem., 1965, vol. 27, p. 6.
96. *Tirouflet J.*, *Dabard R.*, *Laviron E.* — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 1655.
97. *Dabard R.*, *Gautheron B.* — Compt. rend., 1962, vol. 254, p. 2014; РЖХим, 1962, 24Ж518.
98. *Gokel G. W.*, *Shepherd J. P.*, *Weber W. P.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1913.
99. *Sališová M.*, *Toma Š.*, *Solčániová E.* — Chem. zvěst., 1980, sv. 34, s. 497.
100. Pat. 869504 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 24790.
101. *Woods T. A.*, *Boyd T. E.*, *Beihl E. R.*, *Reevs P. C.* — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 2416.

102. Pat. 3099669 (USA), 1963; цит. по [61, с. 247].
103. *Mashburn T. A., Jr., Cain C. E., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1982.
104. *Counor J. A., Lloyd J. P.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 17.
105. *Hauser C. R., Mashburn T. A., Jr.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1795.
106. *Habib M. J. A., Park J., Watts W. S.* — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 2556.
107. *Schlögl K., Egger H.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 1054.
108. *Abram T. S., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 86, p. 109.
109. *Watts W. E.* — Ibid., 1967, vol. 10, p. 191.
110. *Rinehart K. L., Jr., Michejda C. J., Kittle P. A.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 68.
111. *Rinehart K. L., Michejda C. J., Kittle P. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3162.
112. *Cais M., Feldkimel M.* — Tetrahedron Letters, 1961, p. 440.
113. Pat. 3138625 (USA), 1964; C. A., 1964, vol. 61, p. 9530.
114. *Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Касумов Ш. Г.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1368.
115. *Seyferth D., Williams G. H.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 38, p. L11.
116. *Hallgren J. E., Eschbach C. S., Seyferth D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 2547.
117. *Popp F. D., Moynahan E. B.* — J. Med. Chem., 1970, vol. 13, p. 1020.
118. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 195.
119. *Schlögl K., Mohar A.* — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 219.
120. *Rinehart K. L., Kittle P. A., Ellis A. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2082.
121. *Little W. F., Eisenthal R.* — Ibid., p. 1577.
122. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения, 1965, т. 7, с. 713.
123. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М.* — Там же, 1966, т. 8, с. 181.
124. *Goldberg S. I.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 482.
125. *Rosenblum M.* Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene. Pt. 1. N. Y. etc.: John Wiley and Sons, 1965, p. 67, 95.
126. *Dormond A., Decombe J.* — Compt. rend., 1968, vol. 267C, p. 693.
127. *Rosenblum M., Banerjel A. K., Danieli N.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 316.
128. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1958, т. 118, с. 512.
129. *Schlögl K., Seiler H.* — Monatsh. Chem., 1960, Bd. 91, S. 79.
130. *Neuse E. W., Crosslaud R. K.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 385.
130a. *Salisová M., Solčaniová E., Toma Š.* — Acta Fac. rerum natur. Univ. comen. Chim., 1980, sv. 28, s. 103.
131. *Sugiyama N., Suzuki H., Shioura Y., Teitei T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 767.
131a. *Lacan M., Rapic V., Brbot-Saranovic A.* — Croat. chem. acta, 1977, knj. 49, s. 857; РЖХим, 1978, 23Ж411.
132. Pat. 3461287 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 71, 81541.
133. Pat. 3222373 (USA), 1956; C. A., 1966, vol. 64, 5139.
134. *Huffman J. W., Rabb D. J.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3588.
135. *Omote Y., Kobayashi R., Kashima C., Sugivama N.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 3463.
136. *Tirouflet J., Dabard R., Gautheron B.* — Compt. rend., 1963, vol. 256, p. 1315.
137. *Tirouflet J., Gautheron B., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 96; РЖХим, 1966, 6Ж417.
138. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2764; РЖХим, 1974, 8Ж471.
139. *Lacau M., Rapic V.* — Croat. chem. acta, 1974, knj. 46, s. 51; РЖХим, 1975, 3Ж401.
140. *Asahara T., Seno M., Mitsuhashi K., Ichikawa Y.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 207.
141. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 627.
142. *Suginyama N., Teitei T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 1423.
143. *Yamakawa K., Moroe M.* — Chem. and Pharm. Bull., 1974, vol. 22, p. 709.
144. А. с. 400597 (СССР)/ Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Е. С. и др.; C. A., 1974, vol. 80. p. 48165.
145. Pat. 1320046 (Gr. Brit.), 1973; C. A., 1973, vol. 79, 78966.
146. Pat. 2107657 (BRD), 1971; C. A., 1972, vol. 77, 152358.
147. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 362.
148. *Boichard J., Delepine M.* — Compt. rend., 1961, vol. 253, p. 2702.
149. *Boichard J., Tirouflet J.* — Ibid., p. 1337; РЖХим, 1962, 19Ж299.
149a. Pat. 2900401 (USA). 1959; РЖХим, 1960, 82047П.
150. *Boichard J., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1482.

151. *Neuse E. W., Koda K.* — J. Polym. Sci., 1966, vol. A4, p. 2145.
152. *Алиев Л. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 306.
153. *Paushkin Ya. M., Vishnyakova T. P., Machus F. F. et al.* — J. Polym. Sci., 1969, vol. C8, p. 4297.
154. Pat. 1104691 (Gr. Brit.), 1968; C. A., 1968, vol. 68, 79095.
155. *Neuse E. W., Koda K.* — J. Macromol. Chem., 1966, vol. 1, p. 595; C. A., 1967, vol. 66, 11197.
156. *Falk H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 1065, 1081.
157. *Abbayes H.* — Compt. rend., 1971, vol. 273C, p. 1009. РЖХим, 1972, 5Ж557.
158. *Abbayes H., Dabard R.* — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2111.
159. *Barr T. H., Lentzner H. L., Watts W. E.* — Ibid., 1969, vol. 25, p. 6001.
160. Pat. 861833 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 25981.
161. *Richards J. H., Curphey T. J.* — Chem. Ind., 1956, S. 1456.
162. *Rosenblum M., Woodward R. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 5443.
163. *Carty P., Dove M. F. H.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 21, p. 195.
164. *Стручков Ю. Т.* — ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 67.
165. *Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л.* — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 382.
166. *Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
167. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1974, vol. 22.
168. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1957, с. 638.
169. Pat. 2852542 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 4297.
170. Pat. 3408376 (USA), 1968; РЖХим, 1970, 4Н491П.
171. *Petrovitch M. P.* — Double-liais., 1966, vol. 133, p. 1093; C. A., 1968, vol. 68, 29843.
172. Pat. 3874957 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 5П237П.
173. Pat. 96227 (Ned.), 1960; C. A., 1962, vol. 57, 13808.
174. *Dabard R., Patin H.* — Compt. rend., 1966, vol. 263, p. 1153.
174a. *Sališová M., Toma Š., Solčániová E.* — Chem. zvěst., 1980, sv. 34, s. 507.
175. *Mekoto Okawara, Yoshinori Takemoto, Hiroshi Kitaoka* et al. — Koguo Kagaku Zasshi, 1962, vol. 65, p. 685; C. A., 1963, vol. 58, 577.
176. Pat. 1143796 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, с. 2, XI—27, с. 8.
177. *Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S., Malkova A. I.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 96, p. 271.
178. *Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Федин Э. И., Петровский П. В.* — В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ., № 2. М.: Наука, 1975, с. 98; РЖХим, 1976, 4В112.
179. *Yamakawa K., Ochi H., Arakawa K.* — Chem. and Pharm. Bull., 1963, vol. 11, p. 905.
180. *Riemschneider R., Helm D.* — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 155.
181. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А.* — ДАН СССР, 1956, т. 107, с. 262.
182. *Barr T. H., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 861.
183. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Shul'pin G. B., Pogrebnyak A. A.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 92, p. 341.
184. *Несмеянов А. Н., Струнин Б. Н.* — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 106.
185. *Pauson P. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 2187.
186. *Rapic V., Schlögl K., Steinitz B.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 94, p. 87.
187. *Winstead J. A.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1271.
188. Pat. 3387009 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 87191.
189. *Bublitz D. E., Harris G. H.* — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 4, p. 404.
190. *Schlögl K., Seiler H.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 68.
191. *Титов А. И., Лисицына Е. С., Шемтова М. Р.* — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 341.
192. *Rosenblum M.* — Chem. Ind., 1957, S. 72.
193. *Jutz C.* — Tetrahedron Letters, 1959, p. 1.
194. Pat. 3420865 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 70, 96961.
195. *Boichard J., Monin J. P., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 851; C. A., vol. 59, 11553.
196. *Furdik C., Toma Š., Suchy J., Dzurilla M.* — Chem. zvěst., 1962, sv. 16, s. 719.
197. *Sato M., Cono H., Shiga M.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 252.
198. *Pauson P. L., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1962, p. 3880.
199. Pat. 2849469 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 4298.
200. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А., Малыгина И. Л.* — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1263.
201. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А.* — Там же, 1956, т. 111, с. 605.
202. *Tainturier G., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1964, vol. 258, p. 5666; РЖХим, 1965, 21Ж325.
203. *Benkeser R. A., Nagai Y., Hooz J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3742.
204. *Falk H., Haller G., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 592.
204a. *Toma Š., Paričiová M., Solčániová E.* — Acta Fac. rerum natur. Univ. comen. Chim., 1978, sv. 26, s. 61; РЖХим, 1979, 7Ж408.
205. *Tainturier G., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 600.

206. *Schlögl K., Peterik M., Seiler H.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1309.
207. *Schlögl K., Fried M.* — Ibid., 1964, Bd. 95, S. 558.
208. *Schlögl K., Seiler H.* — Tetrahedron Letters, 1960, p. 4.
209. *Lehner H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1970, Bd. 101, S. 895.
210. *Rausch M. D., Gund T. M.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 463.
211. *Каленников Е. А., Паушкин Я. М.* — ДАН БССР, 1976, т. 20, с. 333; РЖХим, 1976, 19С440.
212. *Schlögl K., Peterlik M.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1328.
213. *Holler G., Schlögl K.* — Ibid., 1967, Bd. 98, S. 603.
214. *Bublitz D. E., Rinehart K. L., Jr.* — Tetrahedron Letters, 1964, p. 827.
215. *Hisatome M., Sakamoto T., Yamakawa K.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 87.
216. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1205.
217. *Rosenblum M., Howells W. G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1167.
217а. *Нефедова М. Н., Сеткина В. Н., Китаев В. А.* и др. — ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 352.
218. *Rosenblum M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 4530.
219. *Dabard R., Patin H.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2158.
220. *Toma Š.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1969, vol. 34, p. 2235.
221. *Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 1257.
222. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 667.
223. *Rausch M. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2080.
224. *Morrison I. G., Pauson P. L.* — Proc. Chem. Soc., 1962, p. 177.
225. *McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1847.
226. *Hill E. A., Buck I. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4216.
227. *Nagai Y., Hooz J., Benkeser R. A.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, vol. 37, p. 53.
228. *Huffman J. W., Cope J. F.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
229. *Schlögl K., Falk H., Haller G.* — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 82.
230. *Dixneuf P., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, 2164; РЖХим, 1970, 5Ж11.
231. *Dabard R., Dixneuf P.* — Compt. rend., 1967, vol. 265, p. 324; РЖХим, 1968, 6Ж415.
232. *Haller G., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 2044.
233. *Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S.* et al. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 96, p. 275.
234. *Carty P., Dove M. F. A.* — Ibid., 1971, vol. 28, p. 125.
235. *McDonnell J. J., Pochopien D. J.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 4064.
235а. *Сосин С. Л., Антипова Б. А., Ежова Т. М.* и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18. с. 34.
236. *Tirouflet J., Monin I. P., Tainturier G., Dabard R.* — Compt. rend., 1963, vol. 256, p. 433.
237. *Tainturier G., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 595.
238. *Ali L. H., Cox A., Kemp T. J.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 1468.
239. Pat. 861834 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 16565.
240. Pat. 864198 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 17647.
241. *Toma Š., Salisova M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. 199.
242. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 185.
243. *Toma S., Salisova M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. 191.
244. *Masaru Sato, Michinao Koga, Izumi Motoyama, Kazuo Hata.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 1142.
245. *Furdik M., Elecko P., Kovač S.* — Chem. zvěst., 1967, sv. 21, s. 501.
246. *Little W. F., Eisenthal R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 1577.
247. Pat. 3313835 (USA), 1967; цит. по [61, p. 143].
248. *Elecko P.* — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 198.
249. *Elecko P., Solcaniova E., Toma Š.* — Ibid., 1974, sv. 28, s. 396.
250. *Elecko P.* — Ibid., 1969, sv. 23, s. 212.
251. *Toma S., Salisova M., Solcaniova E.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 90, p. 335.
252. *Goldberg S. I., Crowell J. S.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 996.
253. *Yamakawa K., Ishibashi N., Arakawa K.* — Chem. and Pharm. Bull., 1964, vol. 12, p. 119.
254. *Yamakawa K., Hisatome M., Sako Y., Ichida S.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 93, p. 219.
255. *Neuse E. W., Quo E., Howells W. G.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 4071.
255а. *Коршак В. В., Ежова Т. М., Алексеева В. П., Сосин С. Л.* — ДАН СССР, 1980, т. 251, с. 1419.
256. *Touchard D., Dabard R.* — Compt. rend., 1972, vol. 275C, p. 841; РЖХим, 1973, 8Ж501.
257. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Материкова Р. Б.* — ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 1096.
258. Pat. 2233331 (France), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 59054.

258a. *Toma Š., Federič J., Solčániová E.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1981, vol. 46, p. 2531.
259. *Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1901.
260. *Несмеянов Н. А., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 518.
261. *Knox G. R., Morrison I. G., Pauson P. L.* et al. — J. Chem. Soc., 1967, p. 1853.
262. *Решетова М. Д., Ярышева Л. М., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2196.
263. *Masaru Sato, Takehiko Ito, Izumi Motoyama* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 1976.
264. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 102.
265. *Bruce M. I., Stone F. G. A., Thomson B.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 77, p. 77.
266. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 189.
267. *Barr T. H., Bolton E. S., Lentzner H. L., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 5245.
268. *Rinehart K. L., Motz K. L.* — Chem. Ind., 1957, S. 1150.
269. *Dabard R., Plouzennec M. L.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 3594.
270. *Schlögl K., Peterlik M.* — Tetrahedron Letters, 1962, p. 573.
271. *Bublitz D. E.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 149.
272. *Каленников Е. А., Сватенко П. Г., Паушкин Я. М.* — ДАН БССР, 1976, т. 20, с. 49; РЖХим, 1976, 10Ж473.
273. *Bublitz D. E.* — Canad. J. Chem., 1964, vol. 42, p. 2381.
274. *Tirouflet J., Tainturier G., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 2403; РЖХим, 1965, 21Ж326.
275. *Valot H.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1972; РЖХим, 1970, 1С376.
276. *Каленников Е. А., Вишнякова Т. П.*— Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1971, т. 13, с. 298.
277. *Каленников Е. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* — ДАН СССР, 1972, т. 207, с. 916.
278. *Lentzner H. L., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1972, vol. 28, p. 121.
279. *Moise C., Monin J. P., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2048; РЖХим. 1972, 24Ж41.
280. *Lentzner H. L., Watts W. E.* — Chem. Communs, 1970, p. 906.
281. *Winstead J. A., McGuire R. R., Cochoy R. E.* et al. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37. p. 2055.
282. *Rinehart K. L., Jr., Bublitz D. E., Gustafson D. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963. vol. 85, p. 970.
283. *Schlögl K., Falk H., Hofer O.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 624.
284. *Brown A. D., Jr., Winstead J. A.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 2832.
284a. *Elečko P., Solčániová E.* — Chem. zvěst., 1981, sv. 35, s. 397.
285. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Шульпин Г. Б., Толстая М. В.* — ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 1124.
286. *Astruc D., Dabard R.* — Compt. rend., 1971, vol. 272C, p. 1248; РЖХим, 1971, 16Б357.
287. *Pittman C. U., Jr., Surynarayanan B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 7916.
288. *Schlögl K., Falk H.* — Angew. Chem., 1964, Bd. 76, S. 570.
288a. *Майер И. А., Шкляр С. А., Ольдекоп Ю. А.* — ЖОХ, 1980, т. 50, с. 2625.
289. *Fischer E. O., Seus D.* — Ztschr. Naturforsch., 1954, Bd. 9b, S. 386.
290. *Rinehart K. L., Curby R. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3290.
291. *Rinehart K. L., Curby R. I., Gustafson D. H.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3263.
292. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1882.
293. *Gautheron B., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 3370; C. A., 1969, vol. 70, 11793.
294. *Dormond A., Decombe J.* — Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 3673; C. A., 1969, vol. 70, 20200.
295. Pat. 1158279 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, с. 2, XI—12, с. 8.
296. *Rubalcaya H. E., Thomson J. B.* — Spectrochim. acta, 1962, vol. 18, p. 449.
297. *Schlögl K., Fried M.* — Tetrahedron Letters, 1963, p. 1473.
298. *Huffman J. W., Asbury R. L.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 3941.
299. *Dormond A., Ravoux J.-P., Decombe J.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 1152.
300. *Gautheron B., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1964, vol. 258, p. 6443; РЖХим, 1965, 14Ж401.
301. *Gautheron B., Leblanc J.-C.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3629; РЖХим, 1972, 7Ж18.
302. *Gautheron B., Leblanc J.-C., Moise C.* — Compt. rend., 1970, vol. 271, p. 1394; C. A., 1971, vol. 74, 42462.

303. *Gautheron B., Leblanc J.-C.* — Compt. rend., 1969, vol. 269, p. 431; РЖХим, 1970, 5Ж26.
304. *Dodey P., Gautheron B.* — Compt. rend., 1975, vol. 280C, p. 1113; РЖХим, 1975, 22Ж21.
305. *Ravoux J.-P., Decobme J.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 146.
306. *Decombe J., Dormond A., Ravoux J.-P.* — Compt. rend., 1964, vol. 259, p. 4289; Organometal. Compounds, 1965, vol. 6, p. 524.
307. *Dormond A., Ravoux J.-P., Decombe J.* — Compt. rend., 1966, vol. 262C, p. 940.
308. *Falk H., Fröste W.* — Monatsh. Chem., 1971, Bd. 102, S. 1259.
309. *Rosenblum M., Abbate F. W.* — J. Amer. Chem., Soc., 1966, vol. 88, p. 4178.
310. *Schlögl K., Fried M., Falk H.* — Monatsch. Chem., 1964, Bd. 95, S. 576.
311. *Uysal H., Gautheron B.* — Compt. rend., 1974, vol. 278C, p. 1297; C. A., 1974, vol. 81, 91691.
312. *Gautheron B., Tirouflet J.* — Ibid., 1967, vol. 265C, p. 273.
313. *Gautheron B., Broussier R.* — Ibid., 1973, vol. 276C, p. 895; РЖХим, 1973, 16Ж473.
314. *Gautheron B.* — Ibid., 1968, vol. 267, p. 1359; C. A., 1969, vol. 70, 96033.
315. *Abbayes H., Dabard R.* — Ibid., 1973, vol. 276C, p. 1763; РЖХим, 1973, 23Ж25.
316. *Abbayes H., Dabard R.* — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2111; РЖХим, 1976, 4Ж26.
317. *Dormond A., Decombe J.* — Compt. rend., 1966, vol. 263, p. 149; C. A., 1966, vol. 65, 13756.
318. *Dormond A.* — Ibid., 1969, vol. 268C, p. 2102.
319. *Cais M., Modiano A., Raveh A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 5607.
320. *Bublitz D. E., McEwen W. E., Kleinberg J.* — Ibid., 1962, vol. 84, p. 1845.
321. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 938.
322. А. с. 184879 (СССР)/ Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Горелякова Ю. Ю.: Опубл. в Б. И., 1966, № 16, с. 38.
323. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1961, т. 138, с. 390.
324. *Touchard D., Dabard R.* — Tetrahedron Letters, 1972, p. 5005.
324а. *Benedikt M., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1978, Bd. 109, S. 805.
325. *Moise C., Mugnier Y., Tirouflet J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 51, p. 343; РЖХим, 1973, 18Ж31.
326. *Tirouflet J., Tainturier G.* — Tetrahedron Letters, 1965, p. 4177.
326а. *Davison A., Rudie A. W.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 169, p. 69.
327. *Dormond A.* — Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 3962; C. A., 1971, vol. 74, 53977.
328. *Moise C., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 2656.
329. *Moise C., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1967, vol. 265, p. 457.
330. *Rausch M., Shaw P., Mayo D., Lovelace A. M.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 505.
331. *Von Lorkowski H. J., Paunier R.* — J. prakt. Chem., 1969, Bd. 311, S. 936.
332. Pat. 3649660 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 3Н124П.
333. *Голубева И. А., Вишнякова Т. П., Бульон Н. Н.* — Тр. Московского ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. М. И. Губкина, 1967, т. 72, с. 61; РЖХим, 1968, 13Ж519.
334. *Bernard M. A., Borel M. M.* — Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 2918; C. A., 1968, vol. 68, p. 2648.
334а. *Ito T., Sugahara N., Kindaichi Y., Takami Y.* — Nippon Kadaku kaishi, 1976, p. 353; C. A., 1976, vol. 85, 21589.
335. *Sollott G. P., Howard E.* — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 4034.
336. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Крылова А. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 706.
337. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Палицын Н. П.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 2051.
338. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Макарова А. И.* — ДАН СССР, 1966, т. 169, с. 351.
339. *Sollott G. P., Peterson W. R., Jr.* — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 4, p. 491.
340. Pat. 3418350 (USA), 1968; C. A., 1969, vol. 70, 87958.
341. *Sollott G. P., Peterson W. R. Jr.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 19, p. 143.
342. *Sollott G. P., Mertwoy H. E., Portnoy S., Snead J. L.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 1090.
342а. *Smally A. W.* — Org. Prep. and Procedures, 1978, vol. 10, p. 195; РЖХим, 1979, 1Ж414.
343. *Sollott G. P., Peterson W. R., Jr.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 389.
344. *Sollott G. P., Peterson W. R., Jr.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5054.
345. *Sollott G. P., Peterson W. R., Jr.* — Ibid., p. 6783.
346. *Ruf W., Fueller M., Siebert W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 74, p. C45.
347. *Kotz J. C., Post E. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 4503.
348. *Kotz J. C., Post E. W.* — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1661.
349. *Neuse E. W.* — J. Macromol. Sci., 1968, vol. 2A, p. 751.
350. *Knox G. R., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1958, p. 692.

351. *Curphey T. J., Santor J. O., Rosenblum M., Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 5249.
352. *Rosenblum M., Abbate F. W.* — Advances in Chemistry Series, 1967, vol. 62, p. 532.
353. *Mangravite J. A., Traylor T. C.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 4461.
354. *Benkeser R. A., Bach J. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 890; *Post E. W., Crimmins T. F.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 161, p. C17.
355. *Neuse E. W., Trifan D. S.* — Ibid., 1962, vol. 84, p. 1850.
356. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Соколинская Т. А.* и др. — Нефтехимия, 1963, т. 3, с. 280.
357. *Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Соколинская Т. А.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3685.
358. *Asano R., Moritani I., Sonoda A.* et al. — Chem. Communs, 1970, p. 1293.
359. *Asano R., Moritani I., Fujiwara Y., Teranishi S.* — J. Chem. Soc., 1971, p. 3691.
360. *Hawthorne M. F.* — J. Org. Chem., 1956, vol. 21, p. 363; *Spilners I. J.* — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 11, p. 381.
361. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Витт С. В.* и др. — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 99.
362. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Вайнберг А. М., Крынкина Ю. К.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 945.
363. А. с. 187806 (СССР)/ Несмеянов А. Н., Палицин Н. П., Малахов В. И. и др.; С. А., 1967, vol. 67, 11593.
364. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Вайнберг А. М., Крынкина Ю. К.* — ДАН СССР. 1972, т. 207, с. 868.
365. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — Там же, 1956, т. 109, с. 543.
366. *Astruc D., Dabard R.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 111, p. 339.
367. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 307.
368. *Goldberg S. I.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3022.
369. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Петровский П. В., Федин Э. И.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 875.
370. *Cottis S. G., Rosenberg H.* — Chem. Ind., 1963, S. 860.
371. *Cottis S. G., Rosenberg H.* — J. Polym. Sci., 1964, vol. B2, p. 295.
372. *Neuse E. W.* — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 3312.
373. *Astruc D., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2571.
374. *Batail P., Grandjean D., Astruc D., Dabard R.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 79.
375. *Batail P., Grandjean D., Astruc D., Dabard R.* — Ibid., 1976, vol. 110, p. 91.
376. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — Chem. Communs, 1972, p. 947.
377. *Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1966, p. 251.
377a. *Norris W. P.* — J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 2200.
377б. *Боев В. И., Домбровский А. В.* — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 2098.
378. *Cais M., Eisenstadt A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5468.
379. *Kerber R. C., Ehntholt D. J.* — Synthesis, 1970, p. 449, 459.
380. *Kane-Magwire L. A. P., Mansfield C. A.* — Chem. Communs, 1973, p. 540.
380a. *Боев В. И., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1980, т. 50, с. 563.
381. А. с. 210160 (СССР), 1966/ Несмеянов А. Н., Палицын Н. П., Кочеткова Н. С.; С. А., 1968, vol. 69, 44026.
382. Пат. 1305312 (France), 1962; Organometal. Compounds, 1963, N 4, p. 974.
383. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 800.
384. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1958, с. 242.
385. Pat. 3100216 (USA), 1963; С. А., 1964, vol. 60, 562.
386. Pat. 3108128 (USA), 1963; *Johnson J. C.* Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev.; N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 243.
387. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1957, т. 117, с. 92.
388. *Kwei K. P. S., Luongo J. P.* — Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr., 1967, vol. 8, p. 588; С. А., 1967, vol. 67, 11881.
388a. *Твердохлебов В. П., Васильева И. Ю., Поляков Б. В.* и др. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 146.
388б. *Майер Н. А., Шкляр С. А.* — ЖОХ, 1978, т. 48, с. 702.
389. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. J., Shul'pin G. B.* — Synth. Inogr. and Metal-org. Chem., 1971, vol. 1, p. 279.
390. *Dolby R., Robinson B. H.* — Chem. Communs, 1970, p. 1058.
391. *Вишнякова Т. П., Соколинская Т. А., Панкова Н. А., Соколовский Я. Ш.* — ЖОХ, 1976, p. 46, с. 1612.
392. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Соколинская Т. А.* и др. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. М. И. Губкина, 1963, т. 44, с. 15.
393. *Вишнякова Т. П., Власова И. Д., Соколинская Т. А.* и др. — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 2730.
394. *Habib M. J. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. C., 1969, p. 1469.
395. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Корнева Л. М., Кумполова М. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, p. 2642.
396. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1381, 1853.
397. *Bilow N., Landis A. L.* — J. Polym. Sci., 1969, vol. 7A, p. 2719.
398. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С.* — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 335.

399. *Нефедов В. А., Тарыгина Л. К.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2012.
400. *Несмеянов Ник. А., Реутов О. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 926.
401. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 654.
402. *Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2263; *Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Вильчевская В. Д.* и др. — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1090.
403. *Chen Y.-H., Fernandez-Refojo M., Cassidy H. G.* — J. Polym. Sci., 1959, vol. 40, p. 433.
404. *Hauser C. R., Lindsay K. J.* — J. Org. Chem., 1956, vol. 21, p. 382.
405. *Lindsay J. K., Hauser C. G.* — Ibid., 1957, vol. 22, p. 355.
406. Синтезы органических препаратов. М.: Мир, 1964, сб. 12, с. 73.
407. *Каленников Е. А., Вишнякова Т. П., Макаров Г. Г.* — ЖОрХ, 1969, т. 5, с. 1517.
407а. *Herrmann R., Ugi I.* — Angew. Chem., 1979, Bd. 91, S. 1023.
408. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Устынюк Ю. А.* — ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 331.
409. *Шиловцева Л. С., Перевалова Э. Г., Нефедов В. А., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 2239.
410. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Пономаренко А. А.* — Там же, 1967, с. 171.
411. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С.* — Там же, 1962, с. 1767.
412. *Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E.* et al. — J. Chem. Soc. C., 1967, p. 1851.
413. *Dixneuf P., Dabard R.* — Compt. rend., 1968, vol. 266C, p. 1244.
414. *Dabard R., Dixneuf P.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 2158.
415. *Dixneuf P.* — Compt. rend., 1969, vol. 269C, p. 424.
416. *Dixneuf P.* These doct. sci. phys. Univ. Rennes, 1971, p. 156; РЖХим, 1975, 22Ж347.
417. *Knox G. R., Morrison I. G., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., C., 1967, p. 1842.
418. *Slocum D. W., Engelmann T. R.* — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 4101.
419. *Dixneuf P., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2838.
420. *Hauser C. R., Pruett R. L., Mashburn T. A.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1800.
421. *Каленников Е. А., Вишнякова Т. П.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1970, т. 12, с. 44.
422. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — Chem. Ind., 1958, S. 1144.
423. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — Ibid., S. 196.
424. *Lendnicer D., Lindsay J. K., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 653.
425. *Nesmeyanov A. N., Kursanov D. N., Setkina V. N.* et al. — Tetrahedron Letters, 1961, p. 41.
426. *Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1932.
427. *Якушин Ф. С., Сеткина В. Н., Яковлева Е. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 206.
428. *Быкова Е. В., Якушин Ф. С., Сеткина В. Н.* и др. — Там же, 1973, с. 1398.
429. *Курсанов Д. Н., Парнес З. Н.* — ДАН СССР, 1956, т. 109, с. 315.
429а. *Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н.* — Успехи химии, 1968, т. 37, с. 1729.
430. *Pavlik I., Subrt J.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1967, vol. 32, p. 76.
430а. *Сеткина В. Н., Орлова Т. Ю.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2399.
431. *Быкова Е. В., Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н.* — ДАН СССР, 1968, т. 178, с. 352.
431а. *Lippincott E. R., Nelson R. D.* — Spectrochim. acta, 1958, vol. 10, p. 301.
431б. *Марьин В. П., Дружков О. Н., Андрианов Ю. А.* и др.— ЖОХ, 1980, т. 50, с. 1830.
431в. *Nurgalieva G. A., Nekrasov Yu. S., Zagorevskii D. V., Kursanov D. N.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 202, p. 77.
432. *Ichikava M., Soma M., Inishi T., Tamuru K.* — Trans. Faraday Soc., 1967, vol. 63, p. 2528.
433. *Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Нефедова М. Н., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2218.
434. *Нефедова М. Н., Сеткина В. Н., Перевалова Э. Г.* и др. — В кн.: Реакционная способность органических соединений. Тарту, II, 1965, № 3, с. 69.
435. *Нефедова М. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н.* и др. — ДАН СССР, 1966, т. 166, с. 374.
436. *Сеткина В. Н., Кислякова Н. В., Кочеткова Н. С.* и др. — Там же, 1968, т. 178, с. 119.
437. *Mangravite J. A., Traylor T. G.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 4457.
438. *Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Федин Э. И.* и др. — ДАН СССР, 1970, т. 192, с. 339.
439. *Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Хатами А. И., Нефедова М. Н.* — Там же, 1972, т. 207, с. 111.
440. *Нефедова М. Н.* Дис. . . . канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1967.
440а. *Slocum D. W., Beach D. L., Ernst C. R.* et al. — Chem. Communs, 1980, N 22, p. 1043.
440б. *Лосилкина В. И., Баранецкая Н. К., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1980, т. 255, с. 883.
441. *Lauer W. M., Stedman G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 6439.
442. *Satchell D. P. N.* — J. Chem. Soc., 1956, p. 3911.
443. *Eaborn C., Taylor R.* — Ibid., 1961, p. 2388.

444. *Rausch M. D., Siegel A.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 17, p. 117.
445. *Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Нефедова М. Н.* и др. — ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 1349.
446. *Cerichelli G., Illuminati G., Ortaggi G., Giuliani A. M.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 127, p. 357.
447. *Rausch M. D., Vogel M., Rosenberg H.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 900.
448. *Perevalova E. G., Nikitina T. V.* — Organometal. React., 1972, vol. 4, p. 242.
449. *Floris B., Illuminati G.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 168, p. 203.
450. *Rausch M. D., Klemann L. P., Siegel A.* et al. — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1973, vol. 3, p. 193.
451. *Roling P. V., Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1420.
451a. *Боев В. И., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 727.
Боев В. И., Домбровский А. В. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 1789.
451б. *Roberts R. M. G., Silver J., Morrison I. E. G.*— J. Organometal. Chem., 1981, vol. 209, p. 385.
452. *Mayo D. W., Ghaw P. D., Rausch M. D.* — Chem. and Ind., 1957, p. 1388.
453. *Schaaf R. L., Lenk C. T.* — J. Chem. and Eng. Data, 1964, vol. 9, p. 103.
454. *Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4025.
455. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А.* — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 439.
455a. *Osborne A. G., Whiteley R. H.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 162, p. 79.
456. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2844; *Несмеянов А. Н., Дядченко В. П., Грандберг К. И., Редькин А. Н.* — Там же, 1979, с. 2050.
457. *Goldberg S. L., Keith L. H., Prokorov T. S.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 850.
458. *Elschenbroich C., Cais C.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 18, p. 135.
459. Pat. 1499653 (France), 1967; C. A., 1968, vol. 69, 77449.
460. *Rausch M. D., Clappenelli D. J.* — J. Organometal. Chem., 1963, vol. 10, p. 127.
461. *Marr G., White T. M.* — J. Chem. Soc. C., 1970, p. 1789.
462. *Halasa A. F., Tate D. P.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 769.
463. *West R.* — In: Polyamine-chelated alkali metal compounds: Symp., 164th Meet. Amer. Chem. Soc. N. Y., 1972. Wash., 1974, p. 211; РЖХим, 1975, 18Ж356.
464. Pat. 3509188 (USA), 1970; Organometal. Compounds, 1970, vol. 17, p. 1007.
465. *Schlögl K., Fried M.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 537.
466. *Bishop J. J., Davison A., Kolcher M. L.* et al. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 27, p. 241.
466a. *Walczak M., Walczak K., Mink R.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 6382.
467. *Benkeser R. A., Nagai Y., Hooz J.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 36, p. 482.
468. *Нефедов В. А.* — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 1954.
469. *Kovar R. F., Rausch M. D.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
470. *Rosenblum M., Brawn N. M., Clappenelli D., Tancrede J.* — Ibid., 1970, vol. 24, p. 469.
471. *Huffman J. W., Keith L. H., Asbury R. L.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1600.
472. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — Chem. and Ind., 1964, p. 1831.
473. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1241.
474. *Bolton E. S., Pauson P. L., Sandu M. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2260; *Slocum D. W., Engelmann T. R., Jennings C. A.* — Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 2319.
475. *Booth D. J., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. C., 1971, p. 3341.
476. *Booth D. J., Rockett B. W., Ronayne J.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 44, p. C29.
477. *Slocum D. W., Stonemark F. E.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1677.
478. *Slocum D. W., Marchal R. L., Jones W. E.* — Chem. Communs, 1974, p. 967.
479. *Несмеянов А. Н., Баукова Т. В., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1867.
480. *Marr G., Ronayne J.* — Chem. Communs D, 1970, p. 350.
481. *Marr G., Ronayne J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 47, p. 417.
482. *Alper H.* — Ibid., 1974, vol. 80, p. C29; *Kasahara A., Izumi T., Maemyra M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1878; *Gaunt J. C., Shaw B. L.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 511; *Sokolov V. I., Troitskaja L. L., Reutov O. A.* — Ibid., 1977, vol. 133, p. C28.
482a. *Nonoyama M.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1976, vol. 12, p. 709; *Nonoyama M.* — Ibid., 1978, vol. 14, p. 337; *Sugimoto M., Nonoyama M.* — Ibid., 1979, vol. 15, p. 405; *Nonoyama M., Sugimoto M.* — Inorg. chim. acta, 1979, vol. 35, p. 131.
483. *Crawford S. S., Firestein G., Kaesz H. D.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 91, p. C57; *Crawford S. S., Kaesz H. D.* — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3193; *Crawford S. S., Knobler C. B., Kaesz H. D.* — Ibid., p. 3201.
484. *Дядченко В. П.* Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
485. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С.* — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 598.
486. *Sollot G. P., Peterson W. R., Jr.* — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 1506.

487. *Rosenblum M., Howells W. G., Banerjee A. K., Bennett C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2726.
488. *Rosenblum M., Howells W. G., Banerjee A. K., Bennett C.* — Chem. and Eng. News, 1962, vol. 40, p. 48.
489. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В.* — ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 539.
490. *Broadhead G. D., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1955, p. 367.
491. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Tetrahedron, 1964, vol. 20, p. 791.
492. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Шиловцева Л. С.* — ДАН СССР, 1955, т. 102, с. 535.
493. *Franz M.* — Ztschr. Chem., 1967, Bd. 7, S. 427.
494. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 952.
495. *Little W. F., Lynn K. N., Williams R.* — Ibid., 1963, vol. 85, p. 3055.
496. *Little W. F., Mielsen B., Williams R.* — Chem. Ind., 1964, S. 195.
497. *Little W. F., Reilley C. N., Johnson J. D.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 1376.
497a. *Bitterwolf T. A., Ling A. C.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 141, p. 355.
498. *Weinmayr V.* — Ibid., 1955, vol. 77, p. 3012.
499. *Перевалова Э. Г., Симукова Н. А., Никитина Т. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 77.
500. *Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Парини В. П.* — Высокомолекуляр. соединения, 1963, т. 5, с. 330.
501. *Little W. F., Clark A. K.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1979.
502. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Tetrahedron Letters, 1963, p. 385.
503. *Mason J. G., Rosenblum M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4206.
504. *Kamezawa N.* — J. Magn. Reson., 1973, vol. 11, p. 88.
505. *Toma Š., Solcaniova E., Maholanyiova A.* — Chem. zvěst., 1975, sv. 29, s. 526.
506. *Little W. F., Clark A. K.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 713.
507. *Perjessy A., Toma Š.* — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 533.
508. *Nesmeyanov A. N.* — Proc. roy. Soc. (London), 1958, vol. 246A, p. 495.
509. *Toma Š., Perjessy A.* — Chem. svěst., 1969, sv. 23, s. 343.
510. *Shih S.-C., Sung H.-T., Li F.-C.* — KoHsueh T'ung Pao, 1965, p. 78; C. A., 1965, vol. 63, 13314.
511. *Egger H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 1750.
512. *Roberts D. T., Jr., Little W. F., Bursey M. M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 4917.
512a. *Kasahara A., Izumi T., Umezawa H.* — Chem. Lett., 1980, p. 1039; РЖХим, 1981, 9Ж371.
513. *Traylor T. G., Ware J. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 2304.
514. *Simionescu Cr., Lixandru T., Tataru L., Mazilu I.* — I. Organometal. Chem., 1974, vol. 73, p. 375.
515. *Rausch M. D.* — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 414.
516. *Lee C. C., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 406.
517. *Берлин А. А., Кострома Т. В.* — Высокомолекуляр. соединения; гетероцепные высокомолекулярные соединения, 1964, с. 53; РЖХим, 1965, 5С265.
518. *Ушенко И. К., Жихарева К. Д., Родова Ф. З.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 798.
519. *Ушенко И. К.* — В кн.: Сборник научных работ профессорско-преподавательского состава и аспирантов Киевского торгово-экономического института. Киев, 1969, с. 258; С. А., 1972, vol. 76, 87125.
520. *Kimura M., Fukui S., Kuroki N., Konishi K.* — Koguo Kagaku Zasshi, 1966, vol. 69, p. 297; C. A., 1966, vol. 65, 9058.
521. *Котрелев В. Н., Калинина С. П., Кузнецова Г. И.* — Пласт. массы, 1961, с. 24.
522. *Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Кессель Л. В.* — Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1975, с. 51; РЖХим, 1975, 21Ж368.
523. *Bozak R. E., Rinehart K. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1589.
524. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Симукова Н. А.* и др. — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 851.
525. *Toma Š., Solcaniova E., Maholanyiova A., Lesko J.*— Coll. Czech. Chem. Communs, 1975, vol. 40, p. 1629.
526. *Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974, т. 17, с. 1844.
527. *Несмеянов Ник. А., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1267.
528. *Hoshi Y., Akiyama T., Sugimori A.* — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1485.
529. *Pausacker K. H.* — Austral. J. Chem., 1958, vol. 11, p. 509.
530. *Bozak R. E.* — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 610.
531. *Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Бауков Ю. И.* — ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 1402.
532. *Nesmejanow A. N., Perewalowa E. G., Jurjewa L. P.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2729.
533. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1772.
534. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Денисович Л. И.* — Там же, с. 2241.

535. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1377.
536. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Какурина Л. Н.* — Там же, 1964, с. 1897.
537. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П.* — Там же, 1965, с. 907.
538. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Гостеева Г. Н.* — Там же, 1966, с. 1467.
539. *Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Перевалова Э. Г.* — Там же, 1967, с. 578.
540. *Дворянцева Г. Г., Шейнкер Ю. Н., Юрьева Л. П., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 873.
541. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Губин С. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 909.
542. *Юрьева Л. П.* Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1963.
543. *Koyama K., Susuki T., Tsutsumi Sh.* — Tetrahedron Letters, 1965, p. 627.
544. *Несмеянов А. Н., Лубович А. А., Юрьева Л. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 935.

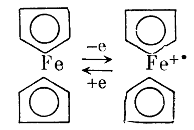
Глава 4

ФЕРРОЦЕНИЙ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

В данной главе сначала рассмотрены методы синтеза солей ферроцения, их физические и химические свойства, а затем описаны электрохимические свойства ферроцена и его производных.

I. ОКИСЛЕНИЕ ФЕРРОЦЕНОВ. СВОЙСТВА СОЛЕЙ ФЕРРОЦЕНИЯ [1]

Ферроцен и многие его производные легко окисляются по атому железа, давая соответствующие однозарядные катион-радикальные частицы — ферроцений и замещенные ферроцении.



Процесс окисления обратим и протекает без заметных изменений в геометрии катион-радикальной частицы по сравнению с исходной нейтральной молекулой (о строении катиона ферроцения см. во Введении). Соли ферроцения выделены в кристаллическом состоянии только с комплексными анионами. Они подробно исследованы физико-химическими методами.

Спектральные, а также структурные исследования позволяют считать, что как в кристаллах, так и в растворах ионы ферроцения присутствуют как независимые частицы, взаимодействующие с противоионами и молекулами среды на ван-дер-ваальсовых расстояниях. Такое положение в общем не является неожиданным, так как атом железа в системе ферроцен—ферроцений является координационно насыщенным, а электрон при окислении ферроцена в ферроцений удаляется с несвязывающей молекулярной орбитали (преимущественно *d*-типа).

Пара ферроцен—ферроцений, Cp_2Fe—Cp_2Fe^+, а также многочисленные замещенные ферроцении оказались чрезвычайно ценными объектами исследования практически всеми современными физико-химическими методами. Этому способствовали устойчивость системы ферроцен—ферроцений и относительная легкость оперирования с этими соединениями. В связи с нуждами и возможностями того или иного физического метода требовались различные производные ферроцена или даже серии производных, что привело к синтезу многочисленных солей ферроцениев, часто очень близких химически. Реакции же этих солей, естественно, не исследовались.

Таким образом, основное место в современной химии ферроцениевых солей занимает их синтез, а также различные исследования динамики окислительно-восстановительных процессов в гомо- и гетеромолекулярных системах ферроцен—ферроцений. Недавно электрохимическим методом в растворах были получены двухзарядный катион $(Me_5C_5)_2Fe^{2+}$ [1] и монозарядный анион-радикал $(C_5H_5)Fe^{\overline{\cdot}}$ [2]. Химическим путем эти частицы пока не получены, и соответствующие им твердые солеобразные комплексы не выделены.

---

[1] Этот раздел написан кандидатом химических наук Д. А. Леменовским.

9 Заказ № 2079

Далее рассматриваются методы синтеза и свойства солей ферроцения и замещенных ферроцениев.

Окисление ферроцена до катиона ферроцения легко протекает в кислой среде при действии кислорода воздуха [3—10]. Полагают, что окислению подвергается искаженная протонированная структура ферроценового сэндвича. Протонирование ферроцена является важной стадией и при использовании других окислителей. Ферроцен легко окисляется концентрированной серной кислотой [9, 10], разбавленными растворами хромовой кислоты (скорость этого процесса прямо пропорциональна концентрации водородных ионов [11]) и азотной кислотой [12]. В кислой среде окисление протекает также под действием хинонов и хлоранила [4, 13—17].

Твердые соли ферроцения с простыми анионами (Hal^-, CN^-, SCN^- и др.), являющимися сильными нуклеофилами, получить не удается. В присутствии этих анионов обычно происходит разрушение части ферроценовых ядер и образуются соли с комплексными анионами. Эти же соли образуются при действии на ферроцен, например, галогенов [18—20]. В реакциях с молекулярным иодом образуются соли с различными полииодид-анионами [20а]. Использование полярных растворителей и УФ-облучение реакционных смесей способствуют переносу электрона от молекулы ферроцена к молекулам иода [18].

Легкость отрыва электрона от молекулы ферроцена обусловливает возможность получения катиона ферроцения под действием самых разнообразных неорганических и органических молекул: солей серебра [15, 21], солей церия и меди [15, 21, 22], солей ртути [23—26]. Очень удобными окислителями являются соли железа: $FeCl_3$, $FeBr_3$ [15, 19, 25, 27—29], а также $Fe(ClO_4)_3$ [30]. Реакции хлоридов железа с ферроценом — удобный метод получения тетрахлорферрата ферроцения $Cp_2Fe^+FeCl_4^-$ — одной из наиболее устойчивых солей ферроцения [26]. В присутствии избытка ферроцена удается выделить соли с комплексными анионами двухвалентного железа $[Cp_2Fe]^+[FeX_4]^-$ [19, 31, 32]. При действии на ферроцен $HAuCl_4$ быстро и с практически количественным выходом образуется хлораурат ферроцения $[Cp_2Fe]^+[AuCl_4]^-$ [33].

Соли ферроцения с комплексными анионами получаются при окислении ферроцена кислородом воздуха в присутствии галогенидов элементов самой различной природы: PCl_3, AsX_3, $SbCl_3$, $MePCl_2$, $PhPCl_2$, $MeAsX_2$, Me_2AsCl, $PhAsCl_2$, $MeSbCl_2$ [34], $(PhCN)_2PdCl_2$ [35] и др. В результате этих реакций выделены соли с анионами: $GaCl_4^-$ [15], BPh_4^- [16], $PtCl_6^{2-}$ [14], $Fe(SCN)_6^{3-}$ [36], $PdCl_3^-$ [35], $BiCl_4^-$ [34]. Показано, что если реакции проводить в присутствии H_2O_2, то всегда образуются $[Cp_2Fe]^+[FeX_4]^-$ [34].

Реакции с некоторыми органическими катионами и молекулами приводят к образованию ферроцениевых солей с высокими выходами, например с $Ph_3C^+PF_6^-$ [37], 2,3-дихлор-5,6-дицианохиноном [38], а также тетрацианхинодиметаном и тетрацианэтиленом в среде сильно полярных или протонодонорных растворителей [39, 40]. Окисление протекает под действием трихлор- и трифторуксусных кислот [41], а также перекисных органических радикалов [42, 43], перекиси водорода в кислой среде [29] и в условиях энзимного катализа [44]. Другие органические акцепторные молекулы, например Ph_3CCl [25], CCl_4, $CHCl_3$ и гексахлорциклопентадиен, также могут быть использованы в качестве окислителей [45, 46].

Процесс переноса электрона на молекулы галогенуглеводородов ускоряется облучением. Так, окисление ферроцена в ферроцений наблюдается спектрофотометрически при облучении растворов ферроцена в самых разнообразных органических растворителях [47—49]. Реакция начинается с фотохимического переноса электрона и образования ион-радикальной пары. Дальнейшие превращения весьма сложны и неоднозначны. Единственный устойчивый продукт, который удается выделить в этих процессах, — $[Cp_2Fe]^+[FeCl_4]^-$.

В настоящее время соли ферроцения находят широкое применение в качестве мягкого одноэлектронного окислителя в самых различных областях химии (см. гл. 18), в первую очередь при исследовании превращений органических и металлокомплексных соединений, а также во многих физико-химических исследованиях. Как уже отмечалось, в кристаллическом состоянии выделены соли с комплексными анионами. Из водных растворов могут быть осаждены соли с анионами HgJ_4^{2-}, BiJ_4^- [51], $Cr(SCN)_4(NH_3)_2^-$ [51, 52], $GaCl_4^-$ [15], J_3^- [53], молибдат-ионом [54], а также тетрафенилборат-ионом [16, 55]. Наиболее часто используются соли со следующими анионами: $FeCl_4^-$ [27], PF_6^- [9, 10, 37], ClO_4^- [50], BF_4^- [4, 14, 56—58], $(Cl_3CCOOH)_2 \cdot (Cl_3CCOO)^-$ [9, 10], а также пикрат-ионом [15, 16]. (Синтезы этих солей см. в указанных работах.) Описано получение трихлорацетата ферроцения [58а]. В твердом состоянии перечисленные выше соли ферроцения сохраняются на воздухе без особых предосторожностей в течение длительного времени.

В растворах устойчивость солей заметно ниже. Наиболее устойчивы водные растворы солей. В органических растворителях (ROH, CH_2Cl_2, MeCN, Me_2CO, $MeNO_2$, Me_2SO и TGF) происходит медленное сольволитическое разложение солей с разрушением сэндвичевой системы ферроцена. В зависимости от природы и степени очистки растворителя процесс разложения становится заметным через несколько часов или даже минут. Образующиеся при этом органические осколки восстанавливают часть катиона ферроцения до ферроцена [58—60]. В растворах соли ферроцения разрушаются кислородом [60а].

Для катиона ферроцения нехарактерно образование прочных комплексов с электронодонорными лигандами любого типа. Попытки получить такие комплексы либо не приводят к успеху, либо же имеют своим следствием полное разрушение сэндвичевой системы ферроцена с потерей циклопентадиенильных лигандов. Например, к такому результату приводит действие на соли ферроцения самых разнообразных органических молекул хелатообразующего типа [17, 58, 61]. В то же время неоднократно отмечалось образование слабо ассоциированных соединений катиона ферроцения с некоторыми ионами и молекулами [5, 59, 62—64]. Строение этих ассоциатов надежно не установлено. Измерены константы ассоциации ферроцений-катиона со следующими анионами и молекулами: CH_3COO^- [65], Cl^- [66—69], J_3^- [70], ClO_4^- [64, 66], SCN^- [66, 71], $OC_6H_2(NO_2)_3^-$ [72], NO_2^- [5], замещенные этилендиамины [73].

Неясным остается вопрос о возможности синтеза в индивидуальном состоянии гидроокиси ферроцения Cp_2FeOH. Отмечалось, что взаимодействие катиона ферроцения с гидроксид-ионом в мягких условиях приводит к образованию желтого осадка, предположительный состав которого Cp_2FeOH [6, 55, 74]. Однако установить точный состав и строение продуктов реакции не удалось. Известно только, что экстракция этого осадка практически любыми органическими растворителями или возгонка приводит к выделению неокисленного ферроцена с высоким выходом [4, 5, 52], т. е. в конечном итоге гидроксид-ион является восстановителем по отношению к ферроцениевому иону.

Окисление ферроцена в ферроцений и обратный процесс восстановления ферроцения в ферроцен протекают с очень высокими выходами под действием самых разнообразных химических реагентов, а также электрохимически (см. раздел II данной главы).

Очень эффективными и удобными восстановителями являются неорганические ионы J_n^- [5], CN^- [14], SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ [75], а также соли $SnCl_2$ [15, 76] и $FeCl_2$ [77]. Из органических соединений можно отметить аскорбиновую кислоту [4], фенилгидразин [78], диэтиламин [27], ионы алкил- и арилмеркаптида [79], магнийорганические соединения [27], а также другие ферроценовые производные [80], которые вступают в обменные окислительно-восстановительные процессы.

Описан синтез довольно большого числа солей ферроцения, содержащих различные заместители в циклопентадиенильных кольцах. Синтез этих соединений в основном определялся интересами спектральных и структурных исследований, а также был связан с выяснением вопросов влияния заместителей на окислительно-восстановительные свойства ферроценового ядра. Отмечается, что независимо от природы заместителей соли замещенных ферроцениев по сравнению с ферроцением получаются с более низкими выходами, трудней выделяются из растворов, менее устойчивы на воздухе и хуже сохраняются.

Наиболее универсальными окислителями, пригодными для синтеза солей ферроцениев с практически любыми заместителями в циклопентадиенильных кольцах, являются $AgBF_4$, $HAuCl_4$, тетрацианхинодиметан (TCNQ). Прямым действием этих реагентов получены борфториды метил-, фенил-, 1,1'-(1-оксотриметилен)- и 1,2-(1-оксотриметилен)ферроцениев [81], а также хлораураты монозамещенных ферроцениев $[RC_{10}H_9Fe]^+[AuCl_4]^- \cdot {}^1/_3Au^0$, где R=H, Cl, Br, J, Et, Ph, CN, NO_2, MeCO, PhCO, COOMe [33]. (При R=H, Cl, CN, COOMe металлическое золото в этих солях может быть удалено промыванием их царской водкой.)

Производные ферроцена, содержащие несколько акцепторных заместителей, окислить таким способом не удается. Например, изомерные диацетилферроцены не окисляются $AgBF_4$ [81]. Высокой устойчивостью к окислению обладают полигалогенированные производные ферроценов $C_{10}H_{10-n}Hal_nFe$ [12]. Наоборот, соединения с донорными заместителями, например с алкильными группами, окисляются значительно легче ферроцена [82]. Тетрацианхинодиметан был использован для получения солей декаметилферроцения [83, 84], 1,1'-триметиленферроцения [85] и солей диферроценилена $(C_5H_4—C_5H_4)_2Fe_2$ [86]. Проведено рентгеноструктурное исследование этих солей. 1,1'-Триметиленферроцен, декаметилферроцен, 1,1'-диметилферроцен и незамещенный ферроцен оказались наиболее интересными объектами при исследовании различных вопросов структурного и электронного строения солей ферроцениев. В частности, для катиона 1,1'-триметиленферроцения была выделена кристаллическая соль с радикал-анионом тетрацианэтилена [87].

С целью изучения кинетики и механизма электронного переноса в системах ферроцен/ферроцений были исследованы окислительно-восстановительные процессы, протекающие между различными замещенными окисленными и неокисленными ферроценами, а также неокисленными ферроценами и солями Fe^{3+} и Ce^{4+} [88]. В растворах были получены катионы: $[Fe(C_5H_4Me)_2]^+$, $[Fe(C_5H_4Bu\text{-}n)_2]^+$, $[C_5H_5FeC_5H_4Bu\text{-}n]^+$, $[C_5H_5FeC_5H_4Ph]^+$, $[C_5H_5FeC_5H_4OH]^+$, $[C_5H_5FeC_5H_4J]^+$ и $[C_5H_5FeC_5H_4HgCl]^+$. Было установлено, что процесс электронного переноса является внешнесферным. Отмечается также, что твердые соли замещенных ферроцениев неустойчивы.

Описана серия внутренних солей ферроцениев. Соли этого типа были получены из карбоновых кислот ферроценового ряда и из ферроценильных производных бора. Так, фотохимическим переносом электрона от этих кислот к молекуле N_2O или действием других окислителей были получены следующие внутренние соли ферроцениев: $C_5H_5Fe^+C_5H_4(CH_2)_nCOO^-$ (n=1 [89], n=2÷4 [90, 91]), $C_5H_5Fe^+C_5H_4CH{=}CHCOO^-$, $C_5H_5Fe^+C_5H_4CH{=}CHCH_2COO^-$ и $C_5H_5Fe^+C_5H_4C\ \ CCOO^-$ [92]. Атом железа в этих солях может быть восстановлен в двухвалентное состояние действием раствора $TiCl_3$. Очень лабильные соединения получены на основе производных бора $C_5H_5Fe^+C_5H_4B^-Ph_3$ [93].

Синтезирован ряд биядерных ферроценильных комплексов, которые затем были окислены в моно- и дизарядные катионы. Соответствующие соли с этими катионами выделены и охарактеризованы, исследованы их электронные, колебательные, мёссбауэровские, ЯМР- и ЭПР-спектры. Результаты этих исследований использовались при анализе электронного строе-

ния комплексов. Ключевыми и одновременно очень сложными являются вопросы о степени и механизме делокализации положительного заряда, о механизме делокализации плотности неспаренного электрона в структурах с нечетным числом электронов и вопрос о возможности протекания внутримолекулярного окислительно-восстановительного обмена в последних структурах, являющихся производными железа со смешанными валентностями Fe^{2+} и Fe^{3+}. Конечная цель такого анализа состоит в выборе предпочтительной модели электронного строения таких соединений. Одна из моделей рассматривает делокализацию электронной плотности только через систему мостиковых лигандов, другая же в качестве основного рассматривает прямое взаимодействие металл—металл. Подробное обсуждение этих проблем выходит за рамки тех, которым посвящена эта книга.

Синтез солей моно- и дизарядных катионов диферроценила, Fc—Fc, [86, 94—98] и диферроценилена, $(C_{10}H_8)_2Fe_2$ (другое название *бис*-(фульвален)-дижелезо), [86, 95, 98—101] был проведен действием бензохинона в присутствии эфирата BF_3, действием бензохинона в присутствии пикриновой кислоты или действием тетрацианхинодиметана, при этом выделены соли с анионами BF_4^-, $OC_6H_2(NO_2)_3^-$ и TCNQ. Принципиальное различие между монозарядными катионами диферроценила и диферроценилена состоит в том, что первый комплекс содержит два разновалентных атома железа: Fe^{2+} и Fe^{3+}, в то время как в монокатионе диферроценилена оба атома железа одинаковы и находятся в промежуточном валентном состоянии [95, 98—101]. Такая же, как в диферроценилене, картина наблюдается и для монокатионов 1′,6′-дииоддиферроценила [103] и [2,2]диферроценофан-1,13-диина, $(C_5H_4C{\equiv}CC_5H_4)_2Fe_2$ [102].

Необычно легкое окисление ферроценовой системы под действием протонов было обнаружено для [1,1]ферроценофана, $(C_5H_4CH_2C_5H_4)_2Fe_2$. Реакция сопровождается выделением водорода. Полагают, что причиной ее легкого протекания является пространственная сближенность двух присоединившихся протонов и возможность их отщепления в виде H_2 [104]. Окисление ферроценов протоном наблюдалось также при изучении изотопного обмена водородов Ср-колец на дейтерий (см. гл. 3, раздел I) и при исследовании протонирования ферроценов [104].

Из систем, содержащих более двух ферроценовых ядер в одной молекуле, исследовано окисление изомерных триферроценилбензолов и *мезо*-тетраферроценилпорфирина и его медных комплексов. Триферроценилбензолы окисляли 2,3-дихлор-5,6-дицианохиноном, при этом было установлено, что независимо от соотношения реагентов всегда образуются молекулы, содержащие только окисленные или же только неокисленные ферроценовые ядра [105]. Тетраферроценилпорфирины окисляли иодом или бензохиноном. В этом случае получаются только соединения, содержащие атомы железа различной валентности [106].

Окисление ферроцена в ферроцений происходит как побочная реакция при электрофильном замещении водородов в ферроцене (см. гл. 3, разделы I—IV и VI). Из-за легкой окисляемости ферроцена не удается осуществить некоторые реакции электрофильного замещения водородов (нитрование, галогенирование, азосочетание). Соли ферроцения не вступают в реакции электрофильного замещения водорода Ср-колец.

Взаимодействие солей ферроцениев с нуклеофильными реагентами приводит обычно к восстановлению катиона в нейтральную молекулу или к разрушению ферроценовой системы, как следует из изложенного выше.

Замещение водородов Ср-колец в ферроцениях осуществляется при действии раствора HCN в тетрагидрофуране и при реакции ферроцениев со свободными радикалами.

$$Cp_2Fe^+ + HCN \xrightarrow{FeCl_3,\ TGF} C_5H_5FeC_5H_4CN,$$

$$Cp_2Fe^+ + R^\bullet \longrightarrow C_5H_5FeC_5H_4R.$$

Реакции замещения водорода сопровождаются восстановлением ферроцениевой системы в ферроценовую (см. гл. 3, разделы VII и VIII). Возможно, что при этих реакциях реагент сначала атакует атом железа, а потом происходит миграция в Ср-кольцо («рикошетное» замещение). Высказано предположение [93]. что по такой же схеме происходит миграция фенила от бора в незамещенное Ср-кольцо при нагревании трифенилферроценийбората (см. также гл. 16).

Получение борфторида ферроцения [14, 56]. а) 1 *ммоль* ферроцена и 2 *ммоля* бензохинона растворяют в 60 *мл* диэтилового эфира, добавляют 4 *ммоля* водной 50%-ной HBF_4. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром, сушат. б) В бензольный раствор 1 *ммоля* ферроцена и 2 *ммолей* бензохинона пропускают газообразный BF_3 в течение 5—10 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом и осаждают из раствора в нитрометане добавлением эфира или этилацетата. Выход 80—90%.

Получение гексафторфосфата ферроцения [10, 37]. а) Ферроцен (или замещенный ферроцен) растворяют в конц. H_2SO_4 и полученный раствор разбавляют водой при эффективном охлаждении. Раствор фильтруют и к нему добавляют насыщенный водный раствор NH_4PF_6. Соль ферроцения сразу же осаждается из раствора. Дополнительная очистка не требуется. б) Смешивают растворы ферроцена и $Ph_3C^+PF_6^-$ в CH_2Cl_2, взятые в эквимольных количествах. Мгновенно осаждается гексафторфосфат ферроцения. Выход более 90%.

II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ [2]

А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРЫ ФЕРРОЦЕН—КАТИОН ФЕРРОЦЕНИЯ

Пара ферроцен—катион ферроцения в гомогенных условиях является одной из наиболее высокообратимых окислительно-восстановительных систем. Электронный обмен между окисленной и восстановленной формами в этой системе носит внешнесферный характер и происходит с очень большой скоростью, значительно превышающей скорость электронного обмена в таких быстро обменивающихся системах, как, например, $Fe(CN)_6^{3-}$/ /$Fe(CN)_6^{4-}$ [107]. Это означает, что при переходе от восстановленной к окисленной форме не должно происходить существенных изменений координационных сфер и геометрии комплекса. Действительно, рентгеноструктурные исследования показали [108], что катион ферроцения, так же как и ферроцен, имеет сэндвичевое строение с близкими по величине длинами связей и валентными углами.

В соответствии с приведенными свойствами указанной системы электрохимическая реакция ферроцена состоит в обратимом переносе одного электрона. Продуктом реакции является 17-электронный парамагнитный катион ферроцения. Процесс осуществлен на различных электродах (ртутном капельном [109—113], платиновом [109—111, 114—116], графитовом [117], углеситаловом [118]) и в различных средах (апротонных [110, 111, 119—125] и протонных [109, 113, 126—128]).

$$(C_5H_5)_2Fe - e \rightleftarrows (C_5H_5)_2Fe^+.$$

Обратная реакция — восстановление катиона ферроцения в водных растворах — осложнена сильной адсорбцией ферроцена, мало растворимого в этих условиях [127, 129].

Вывод об электрохимической обратимости окисления ферроцена сделан на основании различных критериев оценки скорости электродных процессов, представленных методами классической полярографии [113], хронопотенциометрии [130—132], осциллополярографии [119], переменно-токовой полярографии [133—135] и потенциометрии [136, 137].[3]

---

[2] Этот раздел написан кандидатом химических наук Л. И. Денисович.

[3] Авторы работы [138], однако, считают, что система Cp_2Fe/Cp_2Fe^+ необратима в связи с тем, что в растворе имеет место равновесие $[CpFe]_2^+ \rightleftarrows Cp_2Fe + Cp_2Fe^+$. По нашему мнению, данные о существовании такого равновесия нуждаются в проверке.

Обнаружено, что электродная реакция ферроцена в ряде органических растворителей может быть осложнена последующей химической реакцией (общий механизм *EC*) [139, 140], вызванной неустойчивостью в этих растворителях образующегося катиона ферроцения [58], а также взаимодействием катиона ферроцения со следами растворенного кислорода [141, 142]. Весьма возможно, что по этой же причине в работах [118, 140] получены заниженные значения константы скорости электродного процесса окисления ферроцена (k_s=0,6·10^{-2} [118] и 1,6·10^{-2} *см*·*сек*$^{-1}$ [140]) по сравнению с величинами, характерными для обратимых процессов.

Принято считать, что при окислении электрон снимается с высшей заполненной орбитали комплекса. Квантовохимические расчеты молекул ферроцена и катиона ферроцения и экспериментальные данные, полученные из фотоэлектронных спектров ферроцена [143, 144], измерений магнитной восприимчивости [145] и ЭПР-спектров катиона ферроцения [134, 146], свидетельствуют о том, что высшей заполненной МО ферроцена, с которой происходит удаление электрона при окислении, является слабосвязывающая орбиталь e_{2g}-типа, образованная в основном за счет 3*d*-орбиталей железа (d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$). Следовательно, на основании приведенных данных можно сделать вывод, что электронные изменения при электрохимическом окислении ферроцена локализуются на атоме железа.

Высокая скорость электронного обмена между окисленной и восстановленной формами системы ферроцен—катион ферроцения, а также практическая нерастворимость ферроцена и его производных в водных растворах позволили создать электрод, обратимый к катиону ферроцения как для незамещенного ферроцена [147, 148], так и для его производных [149]. При исследовании свойств ферроцен—ферроцениевого электрода применялись следующие гальванические элементы:

$$Pt\,|\,Fe(C_5H_5)(C_5H_4R),\ \ Fe(C_5H_4R)(C_5H_5)^+X^-\,\vdots\,KCl,\ Hg_2Cl_2\,|\,Hg.$$

Ферроцен—ферроцениевый электрод был использован для изучения свойств катиона ферроцения в растворах: термодинамической устойчивости в водных растворах [150], гидролитического разложения [150а], комплексообразования [139, 151] и определения теплоты гидратации [146, 151а].

На основе алкилпроизводных ферроцена и соответствующих перхлоратных солей алкилферроцениев был создан также перхлоратный электрод [152, 153], сохраняющий перхлоратную функцию в растворах, содержащих окислители и восстановители, и борфторидный электрод [154].

Система Cp_2Fe/Cp_2Fe^+ была предложена [155—161] и широко использована (см. ссылки в работах [162—168]) в качестве стандартной для отнесения к ней потенциалов, измеренных в различных средах, а также для определения функции кислотности неводных и смешанных растворов [169—174]. Использование этой системы как стандартной основано на предположении Штрелова о том, что свободная энтальпия сольватации ферроцена и катиона ферроцения одинакова в различных растворителях. Указанная редокс-пара обладает значительными преимуществами перед такими общеизвестными системами, как Rb/Rb^+ и Cs/Cs^+: катион ферроцения имеет больший размер, чем ионы тяжелых щелочных металлов, а заряженный атом расположен между двумя циклопентадиенильными кольцами, что затрудняет его сольватацию. Действительно, теплота гидратации катиона ферроцения на ~20 *ккал* меньше, чем теплота гидратации иона Cs^+, и является наименьшей среди известных теплот гидратации катионов [151а, 152]. Однако последующие исследования показали [133, 140, 163—168], что широкому использованию системы $(C_5H_5)_2Fe/(C_5H_5)_2Fe^+$ в качестве стандартной препятствует ряд ограничений. Оказалось, что вследствие специфического взаимодействия $(C_5H_5)_2Fe^+$ с водой равенство $\Delta G_{(C_5H_5)_2Fe} = \Delta G_{(C_5H_5)_2Fe^+}$ не осуществляется в воде и водноорганических смесях, а также в формамиде. Кроме того, из-за неустойчивости $(C_5H_5)_2Fe^+$ в органических

растворителях система $(C_5H_5)_2Fe/(C_5H_5)_2Fe^+$ не дает удовлетворительных результатов при потенциометрических измерениях в большинстве органических растворителей. Таким образом, система ферроцен—катион ферроцения не является безупречной стандартной системой и ее использование возможно только в близких по свойствам органических растворителях при полярографических и вольт-амперометрических измерениях.

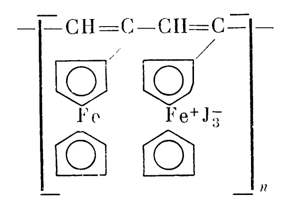
Б. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ФЕРРОЦЕНОВ

Система ферроцен—катион ферроцения является одной из немногих систем, для которой подробно изучено влияние различных заместителей в ферроценовом ядре на положение равновесия в окислительно-восстановительных реакциях [175—183]. Применение корреляционного анализа показало, что величины потенциалов окисления замещенных ферроценов наилучшим образом коррелируются с константами Тафта σ_p° [175, 182]. На основании полученной закономерности сделан вывод, что на атом металла и в другое кольцо передается в основном суммарная индуктивная составляющая общего полярного влияния заместителей, а прямое полярное сопряжение заместителя и реакционного центра — атома железа — отсутствует [175]. Установлено, кроме того, что исследованные заместители не оказывают пространственного влияния на реакционный центр. При сопоставлении потенциалов окисления гетероаннулярных ди- и соответствующих монозамещенных ферроценов обнаружено, что влияние двух заместителей на реакционный центр есть величина аддитивная в отношении каждого заместителя [184]. Аналогичный характер влияния заместителей в дальнейшем был найден и в других реакциях с участием соединений ферроценового ряда [185], а также при исследовании различных физических свойств этих соединений [186, 187], что отражает общее свойство связи металл—π-связанный лиганд — передавать в направлении атома металла к других лигандов в основном индуктивную составляющую общего полярного влияния заместителей.

Если заместитель X отделен от ферроценильного ядра метиленовым звеном Fe—CH_2—X, препятствующим сопряжению X с пятичленным кольцом, то наблюдается хорошая линейная зависимость между потенциалом окисления ферроценильного ядра и σ_i соответствующих заместителей X. Найденная зависимость была с успехом применена для определения σ_i металлоценильных групп и других многоатомных группировок (X=Fc—, Fc^+—, $C_5H_5RuC_5H_4$—, $(CO)_3MnC_5H_4$—, $(CO)_3CrC_6H_5$— [175, 188]).

В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФЕРРОЦЕНИЛОВ

Интерес к изучению окислительно-восстановительных свойств диферроценилов обусловлен тем, что они могут служить моделями ферроценилсодержащих полимеров, обладающих рядом ценных свойств. Так, например, частично окисленный полимер



обладает самой высокой электропроводностью по сравнению со всеми имеющимися в настоящее время органическими полимерами [189].

Исследование электрохимического поведения диферроценилена, ди- и полиферроценилов и замещенных диферроценилов на Pt-электродах (потенциометрически [190, 191], хронопотенциометрически [132], вольтамперометрически [192—194] методом циклической вольтамперометрии [193—195, 198, 199]) показало, что окислению подвергаются последовательно атомы железа каждого ферроценильного ядра: количество волн на полярограмме равно числу ферроценильных групп в молекуле. На каждой стадии окисления переносится один электрон. Реакция на примере диферроценила может быть представлена следующим образом:

$$\underset{\mathbf{I}}{\mathrm{Fe}\quad\mathrm{Fe}} \underset{}{\overset{-e}{\rightleftarrows}} \underset{\mathbf{Ia}}{\mathrm{Fe^{+}}\quad\mathrm{Fe}} \overset{-e}{\rightleftarrows} \underset{\mathbf{I6}}{\mathrm{Fe^{+}}\quad\mathrm{Fe^{+}}} \qquad (1)$$

Таблица 1. Электрохимические характеристики ди- и полиферроценильных соединений

№ п/п	Соединение	$E_{1/2}$ (отн. нас. к. э.)	Число электронов	Условия	Литература
I	Диферроценил	0,31 0,65	1 1	CH_2Cl_2—CH_3CN (1 : 1), 0,1 *N* Bu_4NBF_4	[194]
II	1,1′-Трифферроценил	0,22 0,44 0,82	1 1 1	CH_2Cl_2—CH_3CN (1 : 1), 0,1 *N* Bu_4NBF_4	[194]
III	1,1′-Тетраферроценил	0,16 0,36 0,61	1 1	CH_2Cl_2—CH_3CN (1 : 1), 0,1 *N* Bu_4NBF_4	[194]
IV	Диферроценилен	0,13 0,74	1 1	CH_3CN, 0,1 *N* Et_4NClO_4	[193]
		0,25 0,44	1 1	90% C_2H_5OH—H_2O, 0,01 *N* $NaClO_4$, 0,001 *N* $HClO_4$	[192]
V	1,12-Диметил[1,1]ферроценофан	0,23 0,43	1 1	90% C_2H_5OH—H_2O, 0,01 *N* $NaClO_4$, 0,001 *N* $HClO_4$	[192]
VI	1,1,12,12-Тетраметил-[1,1]ферроценофан	0,16 0,46	1 1	90% C_2H_5OH—H_2O, 0,01 *N* $NaClO_4$, 0,001 *N* $HClO_4$	[192]
VII	Диферроценилметан	0,39 0,56	1	CH_3CN, 0,1 *N* Et_4NClO_4	[193]
VIII	Fc—CMe_2—Fc	0,28 0,44	1 1	90% C_2H_5OH—H_2O, 0,1 *N* $NaClO_4$, 0,01 *N* $HClO_4$	[192]
IX	Диферроценилацетилен	0,640 0,775	1	CH_2Cl_2, 0,2 *N* Bu_4NBF_4	[198]
X	Диферроценилэтан	0,37	2	CH_3CN, 0,1 *N* Et_4NClO_4	[193]
XI	Fc—CMe_2—CMe_2—Fc	0,36	2	CH_3CN, 0,1 *N* Et_4NClO_4	[193]
XII	Fc—CH=CH—C_6H_4— —CH=CH—Fc	0,40	2	CH_3CN, 0,1 *N* Et_4NClO_4	[193]
XIII	Диферроценилртуть	0,28	2	CH_3CN, 0,1 *N* Et_4NClO_4	[193]

Обе стадии окисления соединений I—IX (табл. 1) электрохимически обратимы [194, 198]. Первая стадия окисления соединений I—IX, а также вторая стадия окисления три- (II) и тетраферроценила (III) обратимы химически. Отрыв первого электрона приводит к образованию соединений, содержащих атомы железа в различном состоянии окисления [200] (см. уравнение 1). Раствор монокатиона дифферроценила (Iа), генерированный с помощью электролиза при контролируемом потенциале, устойчив в течение часа в отсутствие воздуха и влаги. Раствор дикатиона диферроценила (Iб), а также растворы полностью окисленных три- и тетраферроценилов неустойчивы. Продукты разложения адсорбируются на электродах, что приводит к искажению полярограмм, полученных на дисковом Pt-электроде [194]. Отмечено, что катионы более устойчивы в CH_2Cl_2, чем в CH_3CN [132]. Последующая химическая реакция разложения дикатиона диферроценила (Iб) в CH_3CN, возможно, является причиной неправильного вывода о необратимости второй стадии окисления диферроценила, сделанного в работе [193].

При окислении три- и тетраферроценилов возможно образование энергетически неэквивалентных изомеров, отличающихся положением окисленного ферроценового ядра в полиферроценильной цепи. Так, например, для монокатионов три- и тетраферроценилов возможны изомеры Fe^+—Fe—Fe и Fe—Fe^+—Fe и Fe^+—Fe—Fe—Fe и Fe—Fe^+—Fe—Fe соответственно, являющиеся интересными примерами «чисто» электронной изомерии. По данным работы [194], разница свободных энергий этих изомеров невелика. Однако для изомерных дикатионов Fe^+—Fe—Fe^+ и Fe^+—Fe^+—Fe разница свободных энергий (ΔG) составляет 2,8 *ккал/моль*.

Наличие мостиковой группы между двумя ферроценильными ядрами в молекулах диферроценила и диферроценилена [183, 192, 193, 195—197] приводит к уменьшению разницы потенциалов окисления обоих ферроценильных ядер. Из данных табл. 1 видно, что для соединений IV—IX на полярограмме наблюдаются две волны, но при более близких потенциалах, чем у диферроценила и диферроценилена. Для соединений X—XIII разница потенциалов окисления обеих стадий уменьшается настолько, что две одноэлектронные волны сливаются в двухэлектронную волну. Аналогичные результаты получены при использовании метода окислительного потенциометрического титрования [190, 191].

Как было рассмотрено выше, при отрыве первого электрона от молекулы диферроценила и диферроценилена происходит образование монокатиона, содержащего атомы железа в различном состоянии окисления. Аналогичные соединения получаются при отрыве одного и последующих электронов от молекул три- и тетраферроценилов. Для генерации растворов соединений смешанной валентности с целью изучения их физико-химических свойств часто использовался электролиз при контролируемом потенциале [194—196, 198]. Различное состояние окисления атомов железа в монокатионе диферроценила и диферроценилена доказано с помощью спектров Мёссбауэра (при 77 К) и фотоэлектронных спектров [201, 202]. При исследовании электронных спектров катионов с различной валентностью железа была обнаружена широкая полоса (при 1900 *нм* для монокатиона диферроценила), которая отнесена к внутримолекулярному переходу с переносом заряда:

$$Fe'{-}Fe^+ \xrightarrow[\text{(или } \Delta)]{h\nu} Fe'^+{-}Fe.$$

Этот переход может осуществляться также при передаче молекуле тепловой энергии. Энергия активации теплового внутримолекулярного перехода с переносом заряда вчетверо больше энергии активации оптического перехода. Электронный переход осуществляется очень быстро. Рассчитанная константа скорости теплового переноса электрона для монокатиона диферро-

ценила составляет $1{,}3 \cdot 10^{10}$ *сек*$^{-1}$ (см.[4]). Полученная величина сравнима с экспериментально найденной константой скорости обмена электрона в системе ферроцен—катион ферроцения ($4 \cdot 10^9$ *сек*$^{-1}$). Перенос электрона в случае монокатионов диферроценила и диферроценилацетилена осуществляется по системе углеродных связей лигандов [195, 198]. В случае катиона диферроценилена возможно непосредственное взаимодействие Fe—Fe.

В свете изложенных свойств соединений с различной валентностью железа на величины потенциалов окисления оказывают влияние следующие три типа взаимодействий: а) взаимодействие через мостик, б) непосредственный электронный обмен Fe—Fe и в) электростатическое влияние положительно заряженного атома железа на неокисленный атом Fe (этот эффект оказывает влияние только на $E_{1/2}$ второй стадии). С увеличением степени взаимодействия всех трех типов увеличивается разница потенциалов между первой и второй стадиями окисления ($\Delta E_{1/2}$). Так, например, из данных табл. 1 видно, что при переходе от диферроценила (I) к диферроценилену (IV) $\Delta E_{1/2}$ возрастает, что может быть объяснено увеличением взаимодействия всех трех типов. Введение мостиковых групп (см. табл. 1) ослабляет (или делает невозможным) указанные взаимодействия, вследствие чего $\Delta E_{1/2}$ уменьшается.

Г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП, СВЯЗАННЫХ С ФЕРРОЦЕНОВЫМ ЯДРОМ

Помимо электрохимических реакций, протекающих с участием атома железа, известно довольно большое число реакций с участием заместителей в Ср-кольце. Изучение этих реакций оказалось плодотворным с точки зрения количественной оценки электронного влияния ферроценильной группы как заместителя. Электрохимические реакции заместителей в Ср-кольце протекают в основном по механизмам, близким к тем, которые были установлены для аналогичных заместителей в ароматических системах.

Ферроценилсодержащая группа в соответствии со своими электронными свойствами изменяет только величину потенциала электрохимической реакции заместителя, что позволяет сделать вывод о величине электронного эффекта, вызываемого этой группировкой. Наиболее подробно изучено полярографическое восстановление ацильных производных ферроцена [203—210]. В работах [203—215] установлена идентичность механизма полярографического восстановления ацетильных производных ферроцена, цимантрена, бензолхромтрикарбонила и ацетофенона в протонодонорной среде. Полученные данные позволили сделать вывод, что ферроценил более электроотрицателен, чем фенил, и в шкале электросродства близок к пирролу. Расчет констант σ (σ_p, σ_m, σ°_p, σ°_m), количественно характеризующих электронное влияние ферроценила как заместителя, сделан в работе [212] на основании корреляции величин $E_{1/2}$ обратимого одноэлектронного восстановления C=C-связи халконов Fc—CH=CHCOC$_6$H$_4$X(*m*-,*p*-), Fc—COCH=CHC$_6$H$_4$X(*m*-,*p*-), Ph—CH=CHCOC$_6$H$_4$X(*m*-,*p*-) и Ph—COCH=CHC$_6$H$_4$X (X=OMe, Me, F, Cl, Br, CN, Fc). Предварительно было показано [203, 213—217], что ферроценилсодержащие халконы восстанавливаются так же, как и ароматические халконы. Полярографическое восстановление диферроценилацетальдегида [217, 218] и азотсодержащих производных ацетилферроцена [213] также протекает аналогично восстановлению соответствующих производных бензола. В соответствии с электронодонорными свойствами ферроценильной группы величины $E_{1/2}$ этих производных смещены в сторону отрицательных значений потенциалов.

---

[4] Изучены также электропроводность, спектры ЭПР и магнитная восприимчивость соединений с различной валентностью железа и продуктов полного окисления ди- и полиферроценилов [202].

Применение электрохимических методов позволило зафиксировать образование ранее неизвестных функциональных производных ферроцена. Так, с использованием циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода с кольцом было показано [219—221], что восстановление нитроферроцена на амальгамированном золотом электроде в щелочной среде происходит через промежуточное образование анион-радикалов. Восстановление этого анион-радикала приводит к образованию ранее неизвестного ферроценилгидроксиламина:

$$\mathrm{Fc{-}NO_2} + e \rightleftarrows \mathrm{Fc{-}NO_2^{\cdot-}},$$

$$\mathrm{Fc{-}NO_2^{\cdot-}} + 3e + 3\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{Fc{-}NHOH} + 4\mathrm{OH^-}.$$

В отличие от фенилгидроксиламина ферроценилгидроксиламин весьма неустойчив и превращается согласно следующей реакции в соединение более высокой степени восстановленности — аминоферроцен:

$$\mathrm{Fc{-}NHOH} + [\mathrm{Fc{-}NH_2OH}]^+ \longrightarrow \mathrm{Fc{-}NH_2} + \mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{C_5H_5^-} + \mathrm{C_5H_4NO^-} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{H^+}.$$

Электрохимические методы используются для генерирования ферроценилсодержащих анион-радикалов. Показано, что электролиз ряда производных ферроцена (бензоил-, *n*-нитрофенил-, CN-, NO_2- и др. [22]) приводит к анион-радикалам, которые дают сигналы в спектре ЭПР. Изучение распределения спиновой плотности в них показало [222], что если в одной молекуле присутствуют фенильная и ферроценильная группы, то делокализация спиновой плотности происходит на фенильной группе в большей степени, чем на ферроценильной.

Анион-радикалы образуются также при электрохимическом восстановлении β-ферроценилзамещенных α,β-непредельных нитрилов. В результате восстановительно-окислительного цикла наблюдалась *цис—транс*-изомеризация этих соединений, протекающая через стадию образования анион-радикала [223].

Изучено электрохимическое восстановление ряда других производных ферроцена [224—226]. Так электролиз ферроценилкарбинола, который в кислой среде находится в равновесии с ферроценилкарбениевым ионом, протекает одноэлектронно с образованием свободного радикала, который далее димеризуется, давая стереоизомеры XIVа и XIVб [224].

$$\mathrm{Fc{-}CH(Ph){-}OH} \xrightleftharpoons{-\mathrm{OH^-}} \mathrm{Fc{-}\overset{+}{C}H(Ph)} \xrightarrow{+e} \mathrm{Fc{-}\dot{C}H(Ph)} \longrightarrow \text{XIVa} + \text{XIVб}$$

Димерный продукт получается также при одноэлектронном восстановлении триферроценилциклопропенилия [225].

Полярографическое восстановление ртутных производных R_2Hg и RHgX, где R=Fc—, $(CO)_3MnC_5H_4$—, $(CO)_3ReC_5H_4$—, происходит аналогично восстановлению алкильных и арильных ртутьорганических соединений [227—229]. Между величинами $E_{1/2}$ и pK_a для различных RH наблюдается линейная корреляция. Из этой зависимости была оценена величина pK_a ферроцена как CH-кислоты.

Д. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНОФАНОВ

Окисление ферроценофанов протекает аналогично ферроцену с образованием соответствующих катионов [192, 230—232]. На величину потенциала окисления заметное влияние оказывает природа мостиковой группы.

Электрохимическое восстановление ферроценофанов не наблюдалось. Восстановление ферроценофанов осуществляется по мостиковой карбо-

нильной группе, в результате чего получаются цианоферроценофаны — продукты взаимодействия первоначально образующихся анион-радикалов ферроценофанов с растворителем (CH_3CN) [233].

Е. СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА И КАТИОНА ФЕРРОЦЕНИЯ К ДАЛЬНЕЙШИМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ

Найдено, что в растворе $AlCl_3$—1-бутилпиридинийхлорид (3 : 2) при комнатной температуре на электроде из стеклоуглерода декаметилферроцен помимо обратимого одноэлектронного электроокисления до соответствующего катиона в области более анодных потенциалов претерпевает дальнейшее обратимое одноэлектронное окисление с образованием коричневого дикатиона $[C_5Me_5]_2Fe^{2+}$. Последний устойчив в изученном расплаве, но разлагается в присутствии нуклеофильных растворителей типа CH_3CN. Разность между потенциалами переноса первого и второго электронов составляет 1,68 *В*. [234, 235].

Использование апротонных растворителей (ДМФА, ТГФ) и низких температур (—30 °С) позволило наблюдать при крайне отрицательных потенциалах волну восстановления ферроцена [236—238].

$$(C_5H_5)_2Fe \underset{E_{1/2} = -2,93\ B}{\overset{+e}{\rightleftarrows}} (C_5H_5)_2Fe^{\dot{-}}.$$

Образующийся первоначально темно-зеленый анион-радикал устойчив при пониженных температурах (от —25 до 0 °С), но уже при 10 °С претерпевает дальнейшее превращение по следующей схеме (ХХЭХ-механизм):

$$(C_5H_5)_2Fe^{\dot{-}} \longrightarrow C_5H_5^- + C_5H_5Fe^{\bullet} \xrightarrow{S} [C_5H_5FeS_2]^{\bullet} \xrightarrow{e} [C_5H_5FeS_2]^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_5H_5^- + Fe + 2S \quad \text{(S-растворитель)}.$$

Общее число электронов, потребляемых при восстановлении, становится равным двум. Продуктами электролиза являются металлическое железо и циклопентадиенильные анионы. Введение в молекулу ферроцена электроноакцепторных заместителей (—COR, —COOR, —Ph, —CR=CR′CN) снижает потенциал восстановления [223, 239]. В случае гомоаннулярных производных продуктами восстановления являются металлическое железо и замещенный и незамещенный циклопентадиенильные анионы.

Таким образом, ферроцен и его производные способны к следующим обратимым окислительно-восстановительным превращениям:

$$(C_5H_5)_2Fe^{2+} \overset{e}{\rightleftarrows} (C_5H_5)_2Fe^{+} \overset{-e}{\rightleftarrows} (C_5H_5)_2Fe \overset{+e}{\rightleftarrows} (C_5H_5)_2Fe^{\dot{-}}.$$

Ж. АНОДНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА В ФЕРРОЦЕНЕ

Найдено, что на поверхности платинового электрода при декарбоксилировании анионов карбоновых кислот в присутствии ферроцена происходит замещение атомов водорода в образующемся катионе ферроцения на алкильные радикалы [240—242]. Реакция электрохимического алкилирования не останавливается на стадии образования моноалкилферроценов. В результате электролиза получается смесь, которая в зависимости от условий проведения реакции состоит из алкильных производных ферроцена, содержащих от одной до семи алкильных групп в молекуле. При совместном электролизе ферроцена и полуэфиров двухосновных кислот или щавелевой кислоты протекает реакция анодного карбоксилирования ферроцена [242]. Найденные реакции не имеют аналогий среди ранее изученных реакций анодного замещения водорода в органических соединениях, поскольку

и субстрат (катион ферроцения) и реагент (R˙) в этой реакции генерируются электрохимически на одном и том же электроде (аноде). Превращения, протекающие на аноде, представлены на приведенной схеме.

$$RCOO^{-} - e \longrightarrow RCOO^{\cdot}, \quad RCOO^{\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + CO_2,$$

$$Cp_2Fe \underset{}{\overset{-e}{\rightleftarrows}} Cp_2Fe^{+} \xrightarrow{R^{\cdot}} [Cp_2Fe{-}R]^{+} \longrightarrow [(C_5H_5RH^{+})FeCp] \xrightarrow{-H^{+}} (C_5H_4R)FeCp$$

R=Me, Et, Pr, COOR', $(CH_2)_n$ COOR' (n=2,3)

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gale R. J., Singh P.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 199, p. C44.
2. *Mugnier J., Moise C., Tirouflet Y., Laviron E.* — Ibid., 1980, vol. 186, p. C49.
3. *Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, vol. 2, p. 95.
4. *Weinmayer V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009, 3012.
5. *Aly M. M.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1973, vol. 9, p. 369; Indian J. Chem., 1973, vol. 11, p. 134.
6. *Le Feuvre C., Gaboriand R.* — Compt. rend. C, 1973, vol. 276, p. 9.
7. *Prins P., Kortbeck A. G. T. G.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 33, p. C33.
8. *Pavlik I., Doskocil J.* — Sb. věd. pr. VŠCHT Pardubicích, 1967, vol. 15, p. 5; C. A., 1968, vol. 68, p. 81722.
9. *Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Duggan D. M., Gray H. B.* — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 4666.
10. *Duggan D. M., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 955.
11. *Pladziewicz J. R., Espenson J. H.* — Ibid., 1972, vol. 11, p. 3136.
12. *Hedberg F. L., Rosenberg H.* — J. Therm. Anal., 1974, vol. 6, p. 571.
13. *Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Materикова Р. Б., Гетнарски Б. Я.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 731.
14. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1772.
15. *Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2125.
16. *Johnson D. W., Rayner-Canham G. W.* — J. Chem. Educ., 1972, vol. 49, p. 211.
17. *Суворова О. Н., Домрачев Г. А., Разуваев Г. А.* — ДАН СССР, 1968, т. 182, с. 850.
18. *Wassef M. A., Abou E. F., Soffaa H.* — Communs Fac. Sci. Univ. Ankara, 1975, vol. 22B, p. 29; C. A., 1977, vol. 87, 38684.
19. *Aharoni S. M., Litt M. H.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 171.
20. *Стукан Р. А., Юрьева Л. П.* — Теорет. и эксперим. химия, 1967, т. 3, с. 544.
20a. *Савицкий А. В., Сыркин Я. К.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 2254; *Rumeau M.* — Analisis, 1973, vol. 2, p. 501.
21. *Frans H.* — Ztschr. Chem., 1963, Bd. 3, S. 106.
22. *Нефедов В. А., Тарыгина Л. К.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2012.
23. *Жданов С. И., Поздеева А. А.* — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 935.
24. *Wang C.-H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 2339.
25. *Spilners I. J.* — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 11, p. 381.
26. *Machulda V., Votinsky G., Klikorka G.* — Ztschr. Chem., 1980, Bd. 20, S. 270.
27. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Yurjewa L. P.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2729; *Несмеянов А. Н.* Химия ферроцена. — Избр. тр. М.: Наука, 1969, с. 73.
28. *Титов А. И., Лисицына Е. О., Шемтова М. Р.* — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 341.
29. *Claude F.* These doct. ing. Univ. Paris, 1973, p. 130.
30. *Duke F. R., Kawrence W. W.* — Iowa State J. Sci., 1964, vol. 38, p. 299; РЖХим, 1965, 10Б867.
31. *Стукан Р. А., Юрьева Л. П.* — ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 1311.
32. *Стукан Р. А., Коридзе А. А., Прусаков В. Е.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2419.
33. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Баукова Т. В.* и др. — Там же, 1969, с. 1829.
34. *Landers A. G., Lynch M. W., Rodberg S. B.* et al. — Chem. Communs, 1976, c. 931.
35. *Наметкин Н. С., Губин С. П., Добров И. К.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1439.
36. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П.* — Там же, 1968, с. 2406.
37. *Sanders J. R.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, p. 2340.

38. *Brandon R. L., Osiecki J. H., Ottenberg A.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 31, p. 1214.
39. *Adman E., Rosenblum M., Sullivan S., Margulis T. N.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 4540.
40. *Ichikawa M., Soma M., Onishi T., Tamaru K.* — Trans. Faraday Soc., 1967, vol. 63, p. 2528.
41. *Castagnola M., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. C17.
42. *Pausacker K. H.* — Austral. J. Chem., 1958, vol. 11, p. 509.
43. *Постников Л. М., Тошина Е. М., Шляпентох В. Я.* — ДАН СССР, 1967, т. 172, с. 651.
44. *Epton R., Hobson M. E., Marr G.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 134, p. C23.
45. *Hoshi Y., Akiyama T., Sugimori A.* — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1485.
46. *Fritz H. P., Schäfter I.* — Ztschr. Naturforsch., 1964, Bd. 19b, S. 169.
47. *Brand J. C. D., Snedden N.* — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, p. 894.
48. *Treverso O., Scandola S., Carassiti V.* — Inorg. chim. acta, 1972, vol. 6, p. 471.
49. *Treverso O., Rossi R., Carassiti V.* — Synth. and Reactiv. Inorg. Metal.-org. Chem., 1974, vol. 4, p. 309.
50. *Schmid R., Gutmann V.* — Monatsh. Chem., 1973, Bd. 104, S. 864.
51. *Fisher E. O.* — Angew. Chem., 1952, Bd. 64, S. 620.
52. *Fisher E. O., Pfab W.* — Ztschr. Naturforsch., 1952, Bd. 76, S. 377.
53. *Pauson P. L.* — Quart. Rev. Chem. Soc., 1955, vol. 9, p. 404.
54. *Pavlik I., Klikorka J.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1965, vol. 30, p. 664.
55. *Stölzle G.* Diss München 1961, S. 1-117,59; Jahresverzeichnis Dent. Hochschultschr., 1961, Bd. 77, S. 660.
56. *Hendrickson D. N., Sohn Y. S., Gray H. B.* — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 1559.
57. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1853.
58. *Prins R., Korswagen A. R., Kortbeek A. G. T. G.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 39, p. 335.
58a. *Aly M. M.* — Anal. chim. acta, 1979, vol. 106, p. 379; РЖХим, 1979, 18Г237.
59. *Horsfield A., Wassermann A.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, p. 187.
60. *Diggle J. W., Parker A. J.* — Electrochim. acta, 1973, vol. 18, p. 975.
60a. *Абакумова Л. Г., Абакумов Г. А., Разуваев Г. А.* — ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 1317.
61. *Rasuvaev G. A., Domrachev G. A., Suvorova O. N., Abakumova L. G.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 32, p. 113.
62. *Bitterwolf T. E., Ling A. C.* — Ibid., 1973, vol. 57, p. C15.
63. *Issa I. M., Aly M. M.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 295.
64. *Львова Т. И., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 586.
65. *Пендин А. А., Бродская Ю. С.* — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1512.
66. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С.* — Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 1803.
67. *Wilkinson G., Cotton F. A.* — Progr. Inorg. Chem., 1959, vol. 1, p. 27.
68. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С.* — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1131.
69. *Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К.* — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 397.
70. *Brand J. C. D., Snedden W.* — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, p. 894.
71. *Smith T. D.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 473.
72. *Mukherjee L. M.* — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 243.
73. *Smith T. D.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, vol. 14, p. 290.
74. *Lelievre J., LeFeuvre C., Gaboriaud R.* — Compt. rend. C, 1972, vol. 275, p. 1455.
75. *Little W. F.* — In: Scott A. F. Survey of progress in chemistry. Vol. I. N. Y.; L., 1963, p. 147.
76. *Reimschneider R., Helm D.* — Chem. Ber., 1956, Bd 89, S. 155.
77. *Von Gustorf E. K., Grevels F.-W.* — Fortschr. chem. Forsch., 1969, Bd. 13, S. 426.
78. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1381.
79. *Wang C.-H.* — Nature, 1964, vol. 203, p. 75.
80. *Pladziewicz J. R., Espenson J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 56.
81. *Carty P., Dove M. F. A.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 28, p. 125.
82. *Illuminati G., Ortaggi G., Scuro S.* — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1967, vol. 43, p. 364; C. A., 1968, vol. 69, 52263.
83. *Reis A. H., Jr., Preston L. D., Williams J. M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 2756.
84. *Miller J. S., Reis A. H., Jr., Gebert E.* et al. — Ibid., p. 7111.
85. *Willi C., Reis A. H., Jr., Gebert E., Miller J. S.* — Inorg. Chem., 1981, vol. 20, p. 313.
86. *Rudie A. W., Davison A., Frankel R. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 1629.
87. *Лемеиовский Д. А., Стукан Р. А., Тарасевич Б. Н.* и др. — Координац. химия, 1981, т. 7, с. 240.
88. *Pladziewicz J. R., Espenson J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 56.
89. *Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1967.
90. *Heaney E. K., Logan S. R.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1977, p. 1353.
91. *Heaney E. K., Logan S. R.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 104, p. C31.
92. *Heaney E. K., Logan S. R., Watt W. E.* — Ibid., 1978, vol. 153, p. 229.

93. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Блинова В. А., Дьяченко С. Г.* — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 1365.
94. *Cowan D. O., Park J., Barber M., Swift P.* — Chem. Communs, 1971, p. 1444.
95. *Morrison W. H., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 2331.
96. *Cowan D. O., Kaufman F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 219.
97. *Cowan D. O., Collins R. L., Kaufman F.* — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 2125.
98. *Cowan D. O., Candela G. A., Kaufman F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 23, p. 3889.
99. *Cowan D. O., LeVanda C.* — Ibid., 1972, vol. 94, p. 9271.
100. *Mueller-Westerhoff U. T., Eilbracht P.* — Tetrahedron Letters, 1973, p. 1855.
101. *Mueller-Westerhoff U. T., Eilbracht P.* — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 9272.
102. *LeVanda C., Bechgaard K., Cowan D. O.* et al. — Ibid., 1976, vol. 98, p. 3181.
103. *Cowan D. O., LeVanda C., Collins R. L.* et al. — Chem. Communs, 1973, p. 329.
104. *Bitterwolf T. E., Ling A. C.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. 29; 1973, vol. 57, p. C15.
105. *Pittmann C. U., Jr., Sasaki Y., Wilemon G.* — Tetrahedron Letters, 1973, p. 4399.
106. *Wollmann R. G., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3079.
107. *Stranks D. R.* — Discuss. Faraday Soc., 1960, vol. 29, p. 73.
108. *Bats I. V., De Boer I. I., Bright D.* — Inorg. chim. acta, 1971, vol. 5, p. 505.
109. *Tirouflet J., Laviron E., Dabard R., Komenda J.* — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 857.
110. *Gubin S. P., Smirnova S. A., Denisovich L. I., Lubovich A. A.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol 30, p. 243.
111. *Denisovich L. I., Zakurin N. V., Bezrukova A. A., Gubin S. P.* — Ibid., 1974, vol. 81, p. 207.
112. *Смирнова С. А., Губин С. П., Лубович А. А., Денисович Л. И.* — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 605.
113. *Page J. A., Wilkinson G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 6149.
114. *Sameč Z., Nemeč J.* — J. Electroanal. Chem., 1971, vol. 31, p. 161.
115. *Hennig H., Gürtler O.* — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 11, p. 307.
116. *Gürtler O., Hennig H.* — J. Electroanal. Chem., 1971, vol. 30, p. 253.
117. *Panzer R. E., Elving P. J.* — J. Electrochem. Soc., 1972, vol. 119, p. 864.
118. *Игнатов В. И., Соломатин В. Т.* — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 56.
119. *Dessy R. E., Stary F. E., King R. B., Waldrop M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 471.
120. *Demange-Guerin G., Cailet A.* — Compt. rend. C, 1971, vol. 273, p. 235.
121. *Headridge J. B., Ashrof M., Dadds H. L. H.* — J. Electroanal. Chem., 1968, vol. 16, p. 114.
122. *Demange-Guerin G., Cailet A.* — Ibid., 1972, vol. 40, p. 69.
123. *Gutman V., Cechak H.* — Monatsh. Chem., 1972, Bd. 103, S. 1447.
124. *Mukherjee L. M.* — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 243.
125. *Nakabayashi S., Fujeshima A., Honda K.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 111, p. 391.
126. *Reinolds L. T., Wilkinson G.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, vol. 9, p. 86.
127. *Lamache M., Bauer D.* — Compt. rend. C, 1977, vol. 284, p. 171.
128. *Yeh P., Kuwana T.* — J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 123, p. 1334.
129. *Хачатурян О. Б., Федорова Н. С.* — ЖФХ, 1973, т. 47, с. 2310.
130. *Bublitz D. E., Hoh G., Kuwana T.* — Chem. and Ind., 1959, p. 635.
131. *Kuwana T., Bublitz D. E., Hoh G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 5811.
132. *Matsumoto T., Sato M., Ichimura A.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 1720.
133. *Жданов С. И., Есимжанова А.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1971, vol. 36, p. 990.
134. *Есимжанова А., Жданов С. И.* — В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука, 1972, с. 197, 205, 212, 217, 223.
135. *Komenda J., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1962, vol. 254, p. 3093.
136. *Mason J. G., Rosenblum M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4206.
137. *Губин С. П., Перевалова Э. Г.* — ДАН СССР, 1962, т. 143, с. 1351.
138. *Lelievre J., Le Feuvre C., Gaboriaud R.* — Compt. rend. C, 1972, vol. 275, p. 1455.
139. *Alexander R., Parker A. J., Sharp J. H., Waghorne W. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 1148.
140. *Diggle J. W., Parker A. J.* — Electrochim. acta, 1973, vol. 18, p. 975.
141. *Sato M., Yamada T., Nichimura S.* — Rev. Polarogr., 1977, vol. 23, p. 44.
142. *Sato M., Yamada T., Nichimura A.* — Chem. Lett., 1980, p. 925.
143. *Evans S., Green M. L. H., Jewitt B.* et al. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, p. 1847.
144. *Herring F. G., McLean R. A. N.* — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 1667.
145. *Hendrickson D. N., South S., Cray H. B.* — Ibid., 1971, vol. 10, p. 1559.
146. *Maki A. H., Berry T. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 4437.
147. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С.* — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1131.
148. *Карабаев С. О., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — Вестн. ЛГУ, 1980, № 22, с. 108.
149. *Леонтьевская П. К., Соколинская Т. А., Вишнякова Т. П.* и др. — ДАН СССР, 1969, т. 188, с. 1324.

150. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П.* — Там же, 1968, т. 183, с. 122.
150а. *Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К.* — Кинетика и катализ, 1966, т. 7, с. 1074.
151. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Трофимов М. А., Шульц И. М.* — Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 1803.
151а. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П.* — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 2359.
152. Оксредметрия/ Под ред. Б. П. Никольского, В. В. Пальчевского. Л.: Химия, 1975. с. 264.
153. *Пендин А. А., Трофимов М. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 145.
154. *Леонтьевская П. К., Пендин А. А., Трофимов М. А., Шульц И. М.* Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем, Л., 1977, с. 147.
155. *Koep H. M., Wendt H., Strehlow H.* — Ztschr. Electrochem., 1960, Bd. 64, S. 483.
156. *Strehlow H., Wendt H.* — Ztschr. phys. Chem. (Frankfurt), 1961, Bd. 30, S. 141.
157. *Nelson J. V., Iwamoto K. T.* — Anal. Chem., 1963, vol. 35, p. 867.
158. *Strehlow H.* Chemistry of nonaqueous solvents. N. Y.: Acad. press, 1966.
159. *Schneider H., Strehlow H.* — J. Electroanal. Chem., 1966, vol. 12, p. 530.
160. *Kolthoff J. M., Thomas F. G.* — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 3049.
161. *Gagne R. R., Koval C. A., Lisensky G. C.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 2854.
162. *Duschek O., Gutman V.* — Monatsh. Chem., 1973, Bd. 104, S. 990.
163. *Coetzee J. F., Campion J. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 2513.
164. *Tissier C., Czij E.* — Bull. Soc. chim. France, 1979, N 7/8, p. 306.
165. *Alfenaar M.* — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 2200.
166. *Губин С. П., Пендин А. А., Балусов В. А., Соломатин В. Т.* — ДАН СССР, 1979, т. 248, с. 385.
167. *Балусов В. А., Корешков Ю. Д., Соломатин В. Т.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 457.
168. *Игнатов В. И., Соломатин В. Т.* — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 56.
169. *Durand G.* — Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 1220.
170. *Пендин А. А., Бродская Ю. С.* — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1512.
171. *Семенова Э. М., Масляницкий С. Н., Пендин А. А.* — Электрохимия, 1971, т. 7, с. 1446.
172. *Семенова Э. М., Трофимов М. А., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — Там же, с. 1557.
173. *Srinivas R. V., Kalidas C.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 2957.
174. *Menard H., Masson J. P., Devynck J., Tremillon B.* — J. Electroanal. Chem., 1975, vol. 63, p. 163.
175. *Gubin S. P.* — Pure and Appl. Chem., 1970, vol. 23, p. 463.
176. *Boichard J., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1960, vol. 251, p. 1394.
177. *Hoh G., Mc Ewen W. E., Kleinberg J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 3949.
178. *Little W. E., Reilley C. N., Johnson J. D.* et al. — Ibid., 1964, vol. 86, p. 1376.
179. *Little W. E., Reilley C. N., Johnson J. D., Sanders A. P.* — Ibid., p. 1382.
180. *Hall D. W., Russel C. D.* — Ibid., 1967, vol. 89, p. 2316.
181. *Schlögl K., Peterlik M.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1328.
182. *Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 857.
183. *Rapic V., Tabakovič J., Skundrič B., Lačan M.* — Croat. chem. acta, 1978, vol. 51, p. 333.
184. *Sabbatini M. M., Cesarotti E.* — Inorg. chim. acta, 1977, vol. 24, p. L9.
185. *Губин С. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1551.
186. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Губин С. П.* — Там же, 1965, с. 909.
187. *Hall D. W., Hill E. A., Richards R. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 4972.
188. *Gubin S. P., Khandkarova V. S.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 449.
189. *Pittman C. V., Surynarayanan B.* – J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 7916.
190. *Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 384.
191. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Каленников Е. А., Паушкин Я. М.* — Вестн. ЛГУ, 1975, т. 4 (1), с. 146.
192. *Gorton J. E., Lentzner H. L., Watts W. E.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 4353.
193. *Morrison W. H., Krogsrud S., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 1998.
194. *Brown G. M., Meyer T. J., Cowan D. O.* et al. — Ibid., 1975, vol. 14, p. 506.
195. *Levanda C., Cowan D. O., Leitch C., Bechgaard K.* — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 6788.
196. *Flanagan J. B., Margel S., Bard A. J., Anson F. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 4248.
197. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Каленников Е. А., Паушкин Ю. М.* — Вестн. ЛГУ, 1975, № 1, с. 146.
198. *Levanda C., Cowan D. O., Bechgaard K.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1980.
199. *Levanda C., Bechgaard K., Cowan D. O.* — Ibid., 1977, vol. 99, p. 2964.
200. *Morrison W. H., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 2331.

201. *Алексеев В. П., Стукан Р. А., Коридзе А. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 132.
202. *Cowan D. O., Levanda C., Park J.* — Accounts Chem. Res., 1973, vol. 6, p. 1.
203. *Tirouflet J., Dabard R., Laviron E.* — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 1655.
204. *Dabard R., Fournari P., Besanson J.* — Compt. rend., 1965, vol. 260, p. 2833.
205. *Besanson J., Tirouflet J.* — Rev. chim. minér., 1968, vol. 5 (2), p. 363.
206. *Lacan M., Ibrisagic Z.* — Croat. chem. acta, 1974, vol. 46 (2), p. 107.
207. *Besanson J., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 861.
208. *Gautheron B., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1964, vol. 258 (26), p. 6443.
209. *Meyer A., Dabard R.* — Compt. rend. C, 1967, vol. 264, p. 1775.
210. *Roman E., Astruc D., Dabard A.* — Chem. Communs, 1976, p. 512.
211. *Gubin S. P., Khandkarova V. S.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 149.
212. *Stankoviansky S., Beno A., Toma Š., Gono E.* — Chem. zvěst., 1970, sv. 24, s. 19.
213. *Tirouflet J., Boichard J.* — Compt. rend., 1960, vol. 250, p. 1861.
214. *Fleichmann W. D., Fritz H. P.* — Ztschr. Naturforsch. B, 1973, Bd. 28, S. 383.
215. *Tirouflet J., Laviron E., Metzger J., Boichard J.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1960, vol. 25, p. 3277.
216. *Boichard J., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1960, p. 1032.
217. *Toma Š.* — Chem. zvěst., 1965, sv. 19, s. 703.
218. *Vrublovsky P., Kubicek R., Santavy F.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1959, vol. 24, p. 645.
219. *Подлибнер Б. Г., Некрасов Л. Н.* — Электрохимия, 1970, т. 6, с. 1155.
220. *Подлибнер Б. Г., Некрасов Л. Н.* — Там же, с. 1580.
221. *Некрасов Л. Н., Подлибнер Б. Г.* — Там же, 1971, т. 7, с. 379.
222. *Elschenbroich C. E., Cais M.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 18, p. 135.
223. *Денисович Л. И., Коридзе А. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 276.
224. *Tirouflet J., Laviron E., Moise C., Mugnuier J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 50, p. 241.
225. *Fry A. J., Krieger R. L., Arganat J., Aharon-Shalom E.* — Tetrahedron Letters, 1976, p. 4803.
226. *Rinehart K. L., Ellis A. F., Michejda C. J., Kittle P. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4112.
227. *Denisovich L. I., Gubin S. P.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. 87.
228. *Denisovich L. I., Gubin S. P.* — Ibid., p. 99.
229. *Denisovich L. I., Gubin S. P.* — Ibid., p. 109.
230. *Ogata T., Fujisawa T., Motoyama S.* et al. — Rev. Polarogr., 1979, vol. 25, p. 29.
231. *Ogata T., Fujisawa T., Motoyama S.* et al. — Ibid., p. 30.
232. *Fujita E., Gordon B., Hillman M.* — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 218, p. 105.
233. *Петерлейтнер М. Г., Денисович Л. И., Крейндлин А. З., Рыбинская М. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981, с. 2780.
234. *Gale R. J., Singh P., Job R.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 199, p. C44.
235. *Chum H. L., Koch V. R., Muller L. L., Osteryoung R. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 3264.
236. *Mugnier J., Moise C., Tirouflet J., Laviron E.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 186, p. C49.
237. *El Murr N., Chaloyard A.* — Ibid., 1980, vol. 193, p. C60.
238. *Chaloyard A., El Murr N.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 3217.
239. *El Murr N., Chaloyard A., Laviron E.* — Nouv. J. Chem., 1978, vol. 2, p. 15.
240. *Zakurin N. V., Denisovich L. I., Gubin S. P.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 129, p. 203.
241. *Gubin S. P., Denisovich L. I., Zakurin N. V., Peterleitner M. G.* — Ibid,. 1978, vol. 146, p. 267.
242. *Денисович Л. И., Губин С. П., Петерлейтнер М. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 456.

Глава 5

РЕАКЦИИ ФЕРРОЦЕНОВ ПО СВЯЗИ ЖЕЛЕЗО—КОЛЬЦО

Реакции по связи железа с Cp-кольцами можно разделить на два типа: 1) деструкция ферроценового ядра различными реагентами (восстановителями, окислителями, солями диазония, гидролиз при освещении); 2) обмен циклопентадиенильного кольца на другие лиганды. Последний тип реакций известен лишь на примере обмена циклопентадиенильного кольца на арены.

О синтетическом использовании этих реакций см. гл. 18.

I. ДЕСТРУКЦИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО ЯДРА

Связь железа с Cp-кольцами в ферроцене мало реакционноспособна: она разрывается лишь при действии очень активных восстановителей. Значительно легче происходит деструкция солей ферроцения и производных ферроцена с сильными электроноакцепторными заместителями. Разрушение ферроценового ядра окислителями всегда происходит через соли ферроцения.

А. ДЕСТРУКЦИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Ферроцен разрушается водородом под давлением при высокой температуре (250 атм., 300 °С) в присутствии никеля Ренея с образованием циклопентана и железа [1]:

$$(C_5H_5)_2Fe + 5H_2 \xrightarrow{Ni} 2C_5H_{10} + Fe.$$

Производные ферроцена (1,1'-ферроцендикарбоновая кислота, 1,1'-ди-(*п*-нитрофенил)ферроцен, 1,1'-диацетилферроцен [1], смесь ацетилированных 1,1'-диметилферроценов [2]) превращаются при гидрировании в соответствующие производные циклопентана.

В отличие от каталитического гидрирования, протекающего в жестких условиях, легко происходит расщепление ферроцена при действии растворов щелочных металлов в жидком аммиаке или аминах. Лучше всего реакция протекает с литием в этиламине [3]:

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow{Li,\ EtNH_2} Fe + C_5H_6$$

При этом образуется металлическое железо и циклопентадиен, выделенный в виде аддукта с малеиновым ангидридом.

Разложение литием в этиламине N,N-диметиламинометилферроцена дает N,N-диметиламинометилциклопентадиениллитий и циклопентадиениллитий [4].

$$(C_5H_4CH_2NMe_2)Fe(C_5H_5) \xrightarrow{Li,\ EtNH_2} C_5H_4^{-}CH_2NMe_2\ Li^+ + C_5H_5^{-}\ Li^+$$

Описано разрушение ферроцена раствором калия в жидком аммиаке [5]. К действию амида калия в жидком аммиаке ферроцен устойчив.

Б. ДЕСТРУКЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Описано разрушение ферроценового ядра галогенами и органическими перекисями.

Реакция ферроцена с галогенами исследована довольно подробно. Иод и гипоиодит калия ферроценовое ядро не разрушают [6—8]. Бром и хлор в зависимости от условий полностью или частично разрушают ферроцен [1, 7, 9]. При взаимодействии раствора ферроцена в органическом растворителе с бромом при —20 °C, а с хлором при —40 °C в качестве основного продукта получается ферригалогенид ферроцения [1] [7]. Циклопентадиенильное кольцо в случае реакции с бромом превращается в трибромциклопентен [6, 7]:

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow{Br_2} (C_5H_5)_2Fe^+[FeBr_4]^- + C_5H_5Br_3.$$

При повышении температуры и большом избытке галогена образуется пентагалогенциклопентан и соль железа [1].

$$2(C_5H_5)_2Fe + 13Hal_2 \longrightarrow 4C_5H_5Hal_5 + 2FeHal_3. \qquad Hal = Br,\ Cl.$$

Гипобромит калия разрушает ферроцен. Получаются соль Fe^{3+}, пентабромциклопентадиен, а также пербромциклопентадиен [6].

Монозамещенные ферроцены (ферроценкарбоновая кислота, этилферроцен [1], *о*-карбоксибензоилферроцен [11]) дают при действии брома пентабромциклопентен и соответствующие его производные (последние не были выделены в индивидуальном состоянии).

Исследовано взаимодействие ферроцена с псевдогалогенами — дицианом и databaseиродaном [12, 13]. Дициан не взаимодействует с ферроценом, а databaseиродан окисляет ферроцен в ферроцений с частичным разрушением, в результате которого образуется нерастворимый в реакционной среде ферритиоцианат ферроцения $[(C_5H_5)_2Fe]_3^+\ [Fe(SCN)_6]^{3-}$. Строение его однозначно установлено с помощью метода ЯГР [14].

Анионы Cl^- и Br^- разрушают ферроцений-катион с образованием комплексного аниона $[FeX_4]^-$, который осаждает непрореагировавший ферроцений в виде нерастворимой соли $[(C_5H_5)_2Fe]^+\ [FeX_4]^-$ и тем самым выводит его из сферы реакции. Аналогично действует и роданид-анион [12]. При кипячении раствора ферроцена и перекиси бензоила в бензоле образуется бензоат железа:

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow{(PhCOO)_2} Fe(OCOPh)_3.$$

При окислении 1,1′-диоксиферроцена кислородом воздуха получается димер циклопентадиена (см. гл. 10, раздел I).

В. ДЕСТРУКЦИЯ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЕВ

Производные ферроцена с двумя электроноакцепторными заместителями разрушаются при действии солей арилдиазониев. При взаимодействии хлоридов арилдиазониев в уксусной кислоте с 1,1′-диацетилферроценом получается Fe^{3+} и производное циклопентадиена I, не содержащее железа (выход 40—50% от теорет.) [15—17].

$$Fe(C_5H_4{-}COMe)_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{ArN_2Cl} \text{I} \qquad Ar = p\text{-}NO_2C_6H_4,\ Ph,\ p\text{-}MeC_6H_4.$$

(I: циклопентадиен с заместителями —N=N—Ar и =C(OH)—Me, связанными водородной связью N···HO)

Me—C—OH I

---

[1] При действии хлора и брома на ферроцен в растворе CCl_4 выделено соединение состава $C_5H_5FeX_2$, которое рассматривается без достаточного на то основания как продукт замещения одного циклопентадиенильного кольца на два атома галогена [9]. При взаимодействии ферроцена с гексахлорциклопентадиеном получено соединение состава

Гетероаннулярные дипропионил-, дибутирил- и дибензоилферроцены реагируют с хлористым *n*-нитрофенилдиазонием аналогично 1,1'-диацетилферроцену, но выходы соединений, не содержащих железа, значительно ниже (1—3%); часть диацилферроцена возвращается без изменения, происходит сильное осмоление. При взаимодействии 1,1'-ди(карбометокси)ферроцена с хлористым *n*-нитрофенилдиазонием также происходит разрыв связей железа с пятичленными кольцами, но выделить в чистом состоянии производное циклопентадиена не удается [18].

Г. ФОТОЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Разрыв связи железо—кольцо очень легко происходит в таких производных ферроцена, у которых в α-положении к пятичленному кольцу имеется атом, несущий положительный заряд или частичный положительный заряд (ферроцендисульфокислота, ферроцендикарбоновая кислота, ацетилферроцен, соли ферроцениламина, α-пиридил- и α-хинолилферроценов и др.). Реакция происходит при комнатной температуре при освещении кислых или щелочных водных растворов этих соединений.

1,1'-Ферроцендисульфокислота в водных растворах при освещении в течение нескольких часов превращается в железную соль димера циклопентадиенсульфокислоты, промежуточно образуется железная соль ферроцендисульфокислоты [19]:

$$Fe(C_5H_4SO_3H)_2 \xrightarrow{h\nu} Fe(C_5H_4SO_3)_2Fe \longrightarrow C_{10}H_{10}(SO_3)_2Fe.$$

В щелочном растворе легко разрушаются при освещении ферроцендикарбоновая кислота [20], гидроокиси N-метил-2-ферроценилпиридиния [21], N-метил-2-ферроценилхинолиния [19] и триалкилферрокениламмониев [19, 22, 23].

$$Fe(C_5H_4{-}COONa)_2 \longrightarrow (C_5H_5COONa)_2 \longrightarrow (C_5H_5COOH)_2 \longrightarrow (C_5H_5COOMe)_2.$$

В результате этих реакций образуется циклопентадиен, ионное железо и соответствующие илиды (см. также гл. 18).

Неустойчивы к действию света и такие производные ферроцена, в которых заместитель с положительным зарядом отделен от ферроценового ядра двойной C=C-связью или бензольным кольцом. Так, иодметилаты 1-ферроценил-2-(α-пиридил)этена (II) и *n*-диметиламинофенилферроцена при освещении их щелочных растворов превращаются в соответствующие илиды [22]:

$$C_5H_5FeC_5H_4{-}CH{=}CH{-}C_5H_4N^+Me\ (II) \xrightarrow[10\%\text{-ный } NaOH]{h\nu} C_5H_4^-{-}CH{=}CH{-}C_5H_4N^+Me \longleftrightarrow C_5H_4{=}CH{-}CH{=}C_5H_4NMe$$

$(C_5H_5FeCl_2)_2$, строение которого не установлено [10] (возможно, что это феррихлорид ферроцения).

Наиболее легко разрушение ферроценового ядра происходит в ферроценил(арил)карбениевых ионах [23—27]. Так, феррихлорид дифенилферроценилкарбония (III) разлагается соляной кислотой до дифенилфульвена [26, 27].

$$\text{III}\ (\text{Fc})\text{—}\overset{+}{C}Ph_2(FeCl_4)^- \xrightarrow[CH_3COOH]{HCl} C_5H_4{=}CPh_2$$

Очень быстрое образование дифенилфульвена при добавлении соляной кислоты к растворам дифенилферроценилкарбинола и 1,1'-*бис*-(дифенилоксиметил)ферроцена в уксусной кислоте происходит, вероятно, через соответствующие карбениевые соли [26] (см. гл. 12).

Гидрохлорид триферроценилхлорметана IV в кислом водно-метанольном растворе при комнатной температуре даже в темноте в течение нескольких минут превращается в диферроценилфульвен V, который охарактеризован в виде аддукта с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты и восстановлен в циклопентилферроценилметан [28].

$$\underset{\text{IV}}{Fc_3CCl \cdot HCl} \xrightarrow[CH_3OH]{HCl} \underset{\text{V}}{C_5H_4{=}C(Fc)_2}$$

II. ОБМЕН ПЯТИЧЛЕННОГО КОЛЬЦА НА АРЕНОВОЕ

При взаимодействии ферроцена с бензолом в присутствии хлористого алюминия происходит замещение одного циклопентадиенильного кольца на бензольное и образуется катион бензолциклопентадиенилжелеза.

$$(C_5H_5)_2Fe + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3,\ Al} [(C_6H_6)Fe(C_5H_5)]^+ AlCl_4^- + (C_5H_5)_x.$$

Обмен циклопентадиенильного кольца на арен осуществлен для многих замещенных ферроценов и различных ароматических соединений (см. обзор [29] и работы последних лет [30—32]). Если реакцию с ареном проводить в атмосфере CO_2, то наряду с обменом Cp-кольца происходит замещение водорода другого Cp-кольца на карбоксильную группу [33]:

$$Cp_2Fe + \text{Arene} + CO_2 \xrightarrow{AlCl_3,} [(\text{Arene})FeC_5H_4COOH]^+.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Несмеянов А. Н.*, *Перевалова Э. Г.*, *Головня Р. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 739.
2. *Несмеянов А. Н.*, *Перевалова Э. Г.*, *Бейноравичуте З. А.*, *Малыгина И. Л.* — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1263.
3. *Trifan D. S.*, *Nichols L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2746.
4. *Pauson P. L.*, *Knox G. R.*, *Munro J. D.*, *Osgerby J. M.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 67.
5. *Watt G. W.*, *Baye L. J.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol. 26, p. 2099.
6. *Несмеянов А. Н.*, *Кочеткова Н. С.*, *Материкова Р. Б.* — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 113.
7. *Несмеянов А. Н.*, *Юрьева Л. П.*, *Материкова Р. Б.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 731.
8. *Несмеянов А. Н.*, *Перевалова Э. Г.*, *Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 1099.
9. Pat. 2922805 (USA), 1960; C. A., 1960, vol. 54, 11048.
10. *Fritz H. P.*, *Schäfer L.* — Ztschr. Naturforsch., 1964, Bd. 19b, S. 169.

11. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1958, т. 118, с. 512.
12. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 2406.
13. *Dove M. F. A., Sowerby D. B.* — Ztschr. Naturforsch., 1965, Bd. 20b, S. 394.
14. *Стукан Р. А., Юрьева Л. П.* — Журн. техн. и эксперим. химии, 1967, с. 544.
15. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1957, с. 638.
16. *Bozak R. E., Rinrhart K. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1589.
17. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Симукова Н. А.* и др. — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 851.
18. *Перевалова Э. Г., Симукова Н. А., Никитина Т. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 77.
19. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* и др. — ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 1130.
20. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Зольникова Г. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1694.
21. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В., Сазонова Н. С.* — ДАН СССР, 1963, т. 149, с. 1354.
22. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* и др. — Там же, 1967, т. 173, с. 589.
23. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* — Там же, 1963, т. 152, с. 1358.
24. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2061.
25. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Зудкова Г. И., Исаева Л. С.* — Там же, 1966, с. 2017.
26. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 1393.
27. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Родионова Н. А.* — Там же, 1965, т. 160, с. 355.
28. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 556.
29. *Волькенау Н. А.* — В кн.: Методы элементоорганической химии: π-Комплексы переходных металлов с диенами, аренами, соединения с σ-связью М—С. М.: Наука, 1976, с. 172—174.
30. *Коридзе А. А., Петровский П. В., Астахова Н. М.* и др. — ДАН СССР, 1980, т. 255, с. 117.
31. *Khan M. M., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1979, p. 1879.
32. *Zagorevskii D. V., Necrasov Yu. S., Nurgalieva G. A.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 194, p. 77.
33. *Roman E., Dabard R., Moinet C., Astruc D.* — Tetrahedron Letters, 1979, p. 1433.

Глава 6

КОМПЛЕКСЫ ФЕРРОЦЕНОВ

Ферроцен образует комплексы с различными электроноакцепторами (тетрацианэтиленом, полинитроаренами и др.), с солями металлов, с галогенами и рядом других соединений. Для большинства комплексов не выяснено, происходит ли комплексообразование с атомом железа (структура I) или с Cp-кольцом (структура II). Обычно без рентгеноструктурного анализа это не удается установить, а лишь немногие комплексы ферроцена устойчивы и могут быть получены в кристаллическом состоянии.

Fe ⟶ A   I

A ↑ Fe   II

Замещенные ферроцены, такие как алкенил- и ацилферроцены, образуют различные комплексы, в которых осуществляется связь за счет заместителя.

В данной главе рассмотрены также протонирование ферроценов и ферроценовые соединения, имеющие внутри- или межмолекулярные водородные связи.

I. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Ферроцен, подобно ароматическим соединениям, при действии электроноакцепторов — тетрацианэтилена [1—9], ароматических полинитросоединений [9—15], иода [15, 16], тетрацианхинодиметана [9, 17, 18] и других [7, 9, 18, 21] — образует комплексы с переносом заряда.

Если окислительный потенциал реагента высок (как, например, у 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона), то комплекс с переносом заряда выделить не удается, а в результате реакции образуется ферроцениевая соль [8].

Комплексы ферроцена малоустойчивы, и большинство из них изучены только в растворах. Наиболее стабильны комплексы ферроцена и его замещенных с тетрацианэтиленом [1—9], тетрацианхинодиметаном [9, 17, 18] и иодом [15, 16].

С тетрацианэтиленом ферроцен образует зеленый комплекс состава 1 : 1, выделенный в твердом виде [1, 2]. Изучение спектральных и магнитных свойств аддукта ферроцена с тетрацианэтиленом показало, что он представляет собой комплекс с переносом заряда [2, 3]. На основании рентгеноструктурного анализа [4, 5] для комплекса предложена структура III.

$(NC)_2C{=}C(CN)_2$ ↑ Fe   III

поминается [2], что метил-, 1,1′-диметил- и фенилферроцены также образу-
эт комплексы с тетрацианэтиленом.

Описаны смешанные комплексы, содержащие ферроцен и соль ферроце-
ния [22], $(Cp_2Fe)^+Br^- \cdot Cp_2Fe \cdot MeCOEt$ и $Cp_2Fe \cdot [(Cp_2Fe)^+FeBr_4^- \cdot H_2O]_3$.
С соединением никеля, $[(3)\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11}]_2Ni$, ферроцен образует комплекс с переносом заряда состава 1 : 1, для которого показано, что в растворе происходит переход его в ионный ферроцениевый комплекс [23]. При взаимодействии ферроцена с пятихлористой сурьмой получен комплекс $[Cp_2Fe]^+ \cdot SbCl_5$, имеющий ферроцениевый характер [23].

Хлористая и бромистая ртуть дают с ферроценом комплексы различного состава в зависимости от соотношения исходных компонентов [24—26]. При избытке сулемы получается комплекс, содержащий семь молекул сулемы на одну молекулу ферроцена, $FcH \cdot 7HgCl_2$, для которого изучены термические и фотохимические реакции [26].

Нитраты ртути, меди и церия также образуют комплексы с ферроценом и его производными [27]. Комплексы ферроцена состава 1 : 1 получены с $VOCl_3$ [28] и с $VOBr_3$ [29]. Показано [30], что полимеризация эпихлоргидрина идет с хорошим выходом в присутствии комплекса ферроцена с $AlCl_3$ или $TiCl_4$.

Хлористый литий в ацетоне образует с ферроценом аддукт $FcH \cdot LiCl$, для которого изучен распад при УФ-облучении и термическое разложение [31]. Выделены комплексы ферроцена с имидазолами [31а].

При взаимодействии ферроцена с тиомочевиной получается клатрат [32]. Это свойство ферроцена использовано для выделения его из смеси с 1,1′-диэтил- и 1,1′-диацетилферроценом [33].

II. КОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Ферроценилзамещенные алкены, диены и арены образуют комплексы с карбонилами переходных металлов, подобно алкенам, диенам и аренам, не содержащим ферроценильной группы. Так, железотрикарбонильный комплекс бутадиенилферроцена (V) получен из непредельного спирта IV при действии карбонила железа [34—36].

$$\underset{\textbf{IV}}{Fc{-}CH{=}CH{-}CH(OH)Me} \xrightarrow[CuSO_4 \cdot 5H_2O]{Fe_2(CO)_9} \underset{\textbf{V}}{(Fc{-}C_4H_5)Fe(CO)_3}$$

Ферроценилметильное производное циклопентадиенилкобальтдикарбонила (VI) образуется при реакции октакарбонила кобальта с циклопентадиенилферроценилметаном [37]:

$$Fc{-}CH_2{-}C_5H_5 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} \underset{\textbf{VI}}{Fc{-}CH_2{-}C_5H_4Co(CO)_2}$$

Описаны комплексы ферроценилалкинов и ферроценилкарбинола с карбонильными [37а, 38], фосфиновыми [39, 40] и циклопентадиенильными [37а] комплексами кобальта.

Винилферроцен реагирует с цимантреном при облучении. Одна из трех СО-групп цимантрена замещается на винилферроцен [41]. С хлористым палладием винилферроцен образует олефиновый комплекс, в то время как ферроцен окисляется хлористым палладием [42].

Из ферроценилхалконов при действии карбонилов железа получаются железотетракарбонильные (VII) или железотрикарбонильные комплексы (VIII). Изучены их спектральные характеристики [43, 44].

$$(C_5H_4CH{=}CHCOPh)Fe(C_5H_5) \xrightarrow{Fe_2(CO)_9} Fc{-}CH{=}CHCOPh \cdot Fe(CO)_4 \ (VII)$$

$$(C_5H_4CH{=}CHCOPh)Fe(C_5H_5) \xrightarrow{Fe_3(CO)_{12}} Fc{-}CH{=}CH{-}C(Ph){=}O \cdot Fe(CO)_3 \ (VIII)$$

Из фенилферроцена и безводного хлорида хрома по методу Фишера получен 1,1′-диферроценилдибензолхром [45]:

$$Fc{-}C_6H_5 + CrCl_3 \xrightarrow[Al]{AlCl_3} (Fc{-}C_6H_5)_2Cr$$

Описана [45, 46] серия аренхромтрикарбонильных комплексов IX, в которых бензольное кольцо связано с ферроценильной группой или отделено от ферроценильной группы одним или двумя углеродными атомами.

$$Fc{-}Y{-}C_6H_5 \xrightarrow{Cr(CO)_6} Fc{-}Y{-}C_6H_5Cr(CO)_3 \quad IX$$

$Y = CO, COCH_2, CH_2CH_2, CH{=}CH, CH(OH)CH_2$.

(π-C_5H_5)$(CO)_2FeCH_2CH_2Fc$ образует комплекс с двумя молекулами иода [46a], из которого при действии тиосульфата натрия выделен (π-C_5H_5)$(CO)_2FeJ$.

Из ферроцениллития и гексакарбонила хрома синтезированы карбеновые комплексы [47, 47a] (см. гл. 14, раздел I).

$$Fc{-}Li + Cr(CO)_6 \xrightarrow{Me_3O^+BF_4^-} Fc{-}C(OMe){=}Cr(CO)_5$$

Из циклопентадиенильного комплекса вольфрама получен биядерный комплекс, содержащий вольфрам и ферроценофановый фрагмент [48]:

$$(C_5H_5)W(CO)_2(\text{бис-циклопентадиенил-циклопентенил}) \xrightarrow[2)\ FeCl_2]{1)\ Na,\ THF} (C_5H_5)W(CO)_2(\text{ферроценофанил})$$

Получены комплексы ацетил- и 1,1′-диацетилферроценов по карбонильной группе с хлоридами и бромидами различных металлов — алюминия [49—52], олова [53], титана [49, 50, 54]. Описаны комплексы ацетил-, бензоилферроценов и изомерных диацетилферроценов с $AgBF_4$ состава 1 : 1 [55].

β-Дикарбонильные соединения с ферроценильным радикалом легко образуют хелаты с солями меди [56—59], бериллия [57], никеля [57, 59, 60], кобальта [57, 59], цинка [57, 59], марганца [59] и урана [61, 62].

$$Fe(C_5H_4COCH_2COPh)_2 \xrightarrow{Cu(OCOMe)_2} Fe[C_5H_4C(O){=}CH{-}C(Ph){=}O]_2Cu$$

Описаны [63] полимерные хелатные комплексы тетрасалицилферроцена с Fe^{2+} и Be^{2+}.

Тиосемикарбазоны формил- [64], ацетил- и 1,1'-диацетилферроценов [65] образуют с ацетатом меди комплексы, для которых доказана енольная структура лиганда. Формилферроцен дает с пиперидином комплекс состава 2 : 1 [66].

В результате реакции нитрила ферроценилуксусной кислоты, Fc—CH_2CN, с галогенидами титана, олова и циркония [67] выделены комплексы состава 1 : 1.

Получены [68] комплексы (ферроценилметил)амина с солями никеля, кобальта и палладия состава $MX_2 \cdot 2FcCH_2NH_2$, где X=Cl, Br, J, NCS.

При взаимодействии 1-диметиламинометил-2-(2'-пиридил)ферроцена с CoX_2 (X=Cl, Br, J, NCS) в этаноле образуются комплексы состава 1 : 1. Исследованы их спектральные свойства [69].

Выделен комплекс трифферроценилметана, Fc_3CH, с тетрагидрофураном, для которого сделан рентгеноструктурный анализ [70]. Выделены также комплексы фосфор- и мышьяксодержащих производных ферроцена с солями ртути, меди, церия, родия [27, 71, 72] и карбонилами молибдена, вольфрама и железа [73].

Фосфорсодержащий ферроценилметилкарбинол образует с [Rh(циклооктадиен)Cl]$_2$ комплекс, который используется в качестве катализатора при восстановлении кетонов до спиртов [74].

Соли урана с ферроценкарбоновой и 1,1'-ферроцендикарбоновой кислотами и β-дикетонами, содержащими ферроценильную группировку, образуют диоксоурановые комплексы [62]:

$$FcCOOH + UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{NaOH} [UO_2(FcCOOH)_2(H_2O)_2]_n.$$

При действии пиридина, диметилсульфоксида или окисей фосфинов на эти комплексы образуются аддукты следующего состава:

$$[UO_2(FcCOOH)_2(H_2O)_2]_n \xrightarrow{B} [UO_2(FcCOOH)_2B]. \qquad B = Py,\ DMSO,\ Bu_3PO,\ Ph_3PO.$$

Диферроценилдихлорстаннан образует с ДМФА комплекс состава 1 : 1, а с ДМСО — комплекс состава 1 : 2 [75].

III. ПРОТОНИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНОВ

С протонными кислотами (хлористоводородной, серной, хлорной, борфтористоводородной и другими) ферроцен образует комплексы [4], некоторые из них выделены в твердом виде [76—82].

$$Cp_2Fe + HCl + AlCl_3 \longrightarrow [Cp_2Fe\text{—}H]^+ AlCl_4^-.$$

Для ферроцена и серии его производных как с донорными, так и с акцепторными заместителями на основании спектральных данных были определены [82, 83] константы равновесия реакции (1).

$$Cp_2Fe\text{—}H^+ + Cl_3CCOO^- \rightleftarrows Cp_2Fe + Cl_3CCOOH. \qquad (1)$$

Измерены pK_a сопряженных кислот ряда пара- и мета-замещенных ферроценилазобензолов в смеси H_2SO_4—EtOH. Из анализа результатов следует, что наряду с протонированием азогруппы осуществляется протонирование по атому железа [84].

[4] При взаимодействии с протонными кислотами в растворах, насыщенных кислородом, происходит окисление ферроцена и образуются ферроцениевые соли (см. гл. 4, раздел I).

Предполагается, что протонирование ферроцена происходит при полимеризации его в водной среде в присутствии хлористого цинка [85].

Показано, что ферроцен [81, 86], алкилферроцены [81, 87], ферроценофаны [88, 89] и ряд соединений с двумя ферроценовыми ядрами [90] протонируются при действии $BF_3 \cdot H_2O$.

Данные ИК- [78, 84, 88] и ПМР-спектров [77, 86, 90] дают основание считать, что в сильнокислых средах протон связан с атомом железа ферроценовой системы и образование такой связи приводит к нарушению параллельности Ср-колец [78, 87, 88]. В бензольных растворах трихлор- и трифторуксусной кислот протонирование ферроцена происходит по π-системе Ср-кольца [81, 82]. Вопросы строения протонированного ферроцена обсуждаются также в работах [91—93].

Изучено протонирование ацилферроценов в среде $SbF_5—FSO_3H$ в растворе SO_2ClF. На основании данных ПМР-спектров установлено, что образуются дипротонированные комплексы, в которых один протон связан с железом, а другой — с кислородом ацильной группы [81, 94]:

Fc—C(=O)—R —(SbF_5/FSO_3H)→ $[$Fe—H … C(OH)R$]^{2+}$ R = H, Me, CH_2Cl, Ph.

Масс-спектроскопическое изучение металлоценов показало [95], что для ферроцена в высокой степени характерно образование фрагмента $[(C_5H_5)_2FeH]^+$.

Методом ион-циклотронного резонанса (ИЦР) исследованы масс-спектральные характеристики бинарных смесей ферроцена с H_2S, PH_3, NH_3 и другими [96]. Во всех случаях отмечена реакция протонирования ферроцена. На основании полученных данных вычислено значение сродства ферроцена к протону и показано, что в газовой фазе ферроцен является сильным основанием со сродством к протону большим, чем у аммиака [96].

IV. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ФЕРРОЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Изучение ИК- и ПМР-спектров ферроценилкарбинолов показало, что имеется слабое внутримолекулярное взаимодействие между OH-группой и атомом железа, а также между OH-группой и π-системой циклопентадиенильного кольца [97—107]. Ферроцены образуют водородные связи с фенолом [104—106], фенилацетиленом [105] и дейтерохлороформом [105]. Предполагается, что в образовании водородных связей участвует π-система Ср-кольца, а не атом железа.

(кетон, Fe) —$LiAlH_4$→ (Fe···H—O, —H) + (—OH, H, Fe)

эндо : *экзо* = 10 : 1

Fc—C(=O)—Bu-*t* —MeMgJ→ Fc—C(Me)(Bu-*t*)—O—H···Fe *эндо*

Образованием внутримолекулярной водородной связи OH-группы с атомом железа объясняют преимущественное образование *эндо*-изомера при восстановлении ацилферроценов и при их реакциях с литий- и магнийорганическими соединениями [107, 108].

Изучена реакционная способность ацетатов метил-α-металлоценилкарбинолов в реакции сольволиза для ферроцена, рутеноцена и осмоцена [100] и показано, что скорость сольволиза возрастает параллельно увеличению прочности водородной связи металла с OH-группой.

Показано, что ферроцен способен к образованию межмолекулярных водородных связей со спиртами, однако в этом случае водородные связи образуются не с атомом железа, а с π-системой циклопентадиенильного кольца [23, 97].

Высокую устойчивость ферроценильного аналога салициловой кислоты связывают с образованием внутримолекулярной водородной связи между двумя функциональными группами [109].

В отличие от ферроценилкарбинолов для ферроценилборных кислот не отмечено образование водородных связей OH-группы борной группировки [110].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Webster O. W., Mahler W., Benson R. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3678.
2. *Rosenblum M., Fish R. W., Bennett C.* — Ibid., 1964, vol. 86, p. 5166.
3. *Collins R. L., Pettit R.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 503.
4. *Haruo Kuroda.* — J. Mol. Spectrosc., 1969, vol. 30, p. 355.
5. *Adman E., Rosenblum M., Sullivan S., Margulis T. N.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 4540.
6. *Нефедов В. А., Беспалов Б. П., Титов В. В.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1553.
7. *Traverso O., Horvath E., Sostero S.* — Ann. Univ. Ferrara. Sez. V, 1974, vol. 3, p. 175; C. A., 1975, vol. 83, 27221.
8. *Brandon R. L., Osiecki J. H., Ottenberg A.* — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 1214; *Omoto Y., Komatsu T., Kobayashi R., Sugiyama N.* — Tetrahedron Letters, 1972, N 1, p. 93.
9. *Ichikawa M., Soma M., Onishi T., Tamaru K.* — Trans. Faraday Soc., 1967, vol. 63, p. 2528.
10. ДАН СССР, 1964, т. 156.
11. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1965, wol. 13; C. A., 1966, vol. 64, 9093.
12. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1955, wol. 13; C. A., 1966, vol. 64, 9093.
13. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1955, wol. 13; C. A., 1966, vol. 64, 9763.
14. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1955, wol. 13; C. A., 1966, vol. 64, 6459.
15. Rocz. chem., 1969, wol. 43; C. A., 1970, vol. 72, 79199.
16. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 1099.
17. *Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3374.
18. Pat. 882138 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1962, vol. 57, 15296.
19. *Goan J. C., Berg E., Padall H. E.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 975.
20. *Абакумова Л. Г., Домрачев Г. А., Абакумов Г. А.* — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 823.
21. Pat. 3352888 (USA), 1967; C. A., 1968, vol. 68, 54874; Pat. 4025541 (USA), 1977; Officien Gazette, 1977, vol. 958, N 4, p. 1687; Pat. 3975289 (USA), 1976; Officien Gazette, 1976, vol. 949, N 3, p. 1115.
22. *Aharoni Sh. M., Litt M. H.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 171.
23. *Klikorka J., Pavlik I., Vecernikova E., Fojtkova M.* — In: Proc. 3 rd. Conf. Coord. Chem. (Bratislava—Smolenice, 1971). Br., 1971, p. 171; РЖХим, 1972, 7В196.

24. *Morrison W. H., Jr., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 2912.
25. *Spilners I. J.* — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 11, p. 381.
26. *Denisovich L. I., Zakurin N. V., Bezrukova A. A., Gubin S. P.* — Ibid., 1974, vol. 81, p. 207; *Carassiti V.* — Ric. sci., 1976, vol. 46, p. 1020; РЖХим, 1977, 21Б1400; *Traverso O., Chiorboli C., Mazzi U., Lucchini Q. L.* — Gazz. chim. ital., 1977, vol. 107, p. 181; C. A., 1977, vol. 87, 183694.
27. Pat. 3673015 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 7Н800П; C. A., 1972, vol. 77, 128636.
28. *Савицкий А. В., Кузнецов Л. М.* — ЖНХ, 1970, т. 15, с. 3011.
29. *Nicholls D., Seddon K. R.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 2747.
30. *Kalriyama K.* — J. Polym. Sci: Polym Chem. Ed., 1976, vol 14, p. 1547; C. A., 1976, vol. 85, 47157.
31. *Traverso O., Horvath E., Sostero S.* — Ann. Univ. Ferrara. Sez. V, 1974, vol. 3, p. 153; C. A., 1975, vol. 83, 18889; РЖХим, 1975, 6Б1438.
31a. *Seel F., Wende P., Marco'in H. E.* et al. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1976, Bd. 426, S. 198.
32. *Clement R., Claude R., Mazeres C.* — Chem. Communs, 1974, p. 654.
33. Pat. 2438427 (BRD), 1976; C. A., 1976, vol. 85, 5887.
34. *Наметкин Н. С., Нехаев А. И., Тюрин В. Д.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 890.
35. *Nametkin N. S., Tyurin V. D., Nekhaev A. I.* et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 377.
36. *Nametkin N. S., Gubin S. P., Nekhaev A. I., Tyurin V. D.* — Ibid., 1976, vol. 114, p. 299.
37. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4604.
37a. *Rausch M. D., Higbie F. A., Westover G. F.* et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 149, p. 245.
38. *Pittman C. U., Jr., Smith L. R.* — Ibid., 1975, vol. 90, p. 203.
39. *Yasufuku K., Yamazaki H.* — Ibid., 1977, vol. 127, p. 197.
40. *Seyferth D., Nivert C. L.* — Ibid., 1976, vol. 113, p. C65.
41. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Корнева Л. М., Рыбинская М. И.* — ДАН СССР, 1974, т. 217, с. 1091.
42. *Наметкин Н. С., Губин С. П., Добров И. К.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1439.
43. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбин Л. В.* и др. — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 2032.
44. *Nesmeyanov A. N., Shul'pin G. B., Fedorov L. A.* et al. — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 69, p. 429; *Несмеянов А. Н., Баран А. М., Постнов В. Н., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1980, т. 250, с. 371.
45. *Besancon J., Tirouflet J.* — Rev. chim. minér., 1968, vol. 5, p. 363; C. A., 1969, vol. 70, 68483; *Несмеянов А. Н., Зайцева Н. Н., Юрьева Л. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1420.
46. *Gubin S. P., Khandkarova V. S.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 449.
46a. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2557.
47. *Connor J. A., Jones E. M., Lloyd J. P.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. C20.
47a. *Moser G. A., Fischer E. O., Rausch M. D.* — Ibid., 1971, vol. 27, p. 379.
48. *Brünner H., Zukas R., Woditsch A.* — Ibid., 1978, vol. 161, p. C49.
49. *Pavlik I., Handlíř K., Dvozak V.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1965, vol. 30, p. 3052.
50. *Pavlik I., Handlíř K.* — Ibid., 1966, vol. 31, p. 1958.
51. *Omota Y., Kobayashi R., Nakada Y., Suqiyama N.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3315.
52. *Astruc D., Dabard R.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 111, p. 339.
53. *Pavlik I., Klikorka J., Handlir K.* — Ztschr. Chem., 1968, Bd. 8, S. 390.
54. *Pavlik I., Klikorka J., Handlir K., Sedlmayer P.* — Ibid., 1966, Bd. 6, S. 427.
55. *Carty P., Dove M. F. A.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 28, p. 125.
56. *Hauser C. R., Cain C. E.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 1142.
57. *Uhlemann E., Dietze F.* — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1972, Bd. 393, S. 215.
58. *Uhlemann E., Dietze F.* — J. prakt. Chem., 1973, Bd. 315, S. 31.
59. *Hiromu I., Tadamasa O.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 47, p. 2497.
60. *Dietze F., Butter E., Uhlemann E.* — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1973, Bd. 400 S. 51.
61. *Casellato U., Vidali M., Vigato P. A.* et al. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1973, vol. 9, p. 299.
62. *Vigato P. A., Casellato U., Clemente D. A., Bandoli G.* — J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973, vol. 35, p. 4131.
63. *Балабанов Е. И., Берлин А. А., Парини В. П.* и др. — ДАН СССР, 1960, т. 134 с. 1123.
64. *Fleischmann W.-D.* Diss. Dokt. Naturwiss. München: Fak. allgem. Wiss. Techn. Univ. 1972, S. 99; РЖХим, 1974, 2В187Д.
65. *Omote Y., Kobayashi R., Suqiyama N.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 2896
66. *Shiga M., Kono H., Motoyama I., Hata K.* — Ibid., 1968, vol. 41, p. 1897.

67. *Jaim S. C., Rivest R.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 1579.
68. *Singh P. P., Shand R., Rivest R.* — Ibid., 1975, vol. 37, p. 45; *Moynahan E. B., Popp F. D., Werneke M.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 19, p. 229.
69. *Booth D. J., Rockett B. W.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1970, vol. 6, p. 121.
70. *Hanic F., Sevcik J., McGandy E. L.* — Chem. zvěst., 1970, sv. 24, s. 81.
71. *Mann K. R., Morrison W. H., Jr., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 1180; *Wollmann R. G., Hendrickson D. N.* — Ibid., 1977, vol. 16, p. 3079.
72. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Крылова А. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 706; *Cullen W. R., Ien E. S.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 139, p. C13; *Maque J. T., Nutt M. O.* — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 1259.
73. *Bitterwolf T. E.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 133, p. 347; *Kotz J. C., Nivert C. L., Lieber J. M.* — Ibid., 1978, vol. 91, p. 87.
74. *Tamio Hayashi, Takaya Mise, Makoto Kumada.*— Tetrahedron Letters, 1976, p. 4351.
75. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В.* — ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 1103.
76. *Rosenblum M., Santer J. O.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 5517.
77. *Rosenblum M., Santer J. O., Howells W. G.* — Ibid., 1963, vol. 85, p. 1450.
78. *Pavlik I., Subrt J.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1967, vol. 32, p. 76.
79. *Aly M. M., Benthorpe D. V., Bramley R.* et al. — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 887.
80. *Pavlik I., Doskoil J.* — Sb. věd. pr. VŠCHT Pardubicích, 1967, sv. 15, s. 5; C. A., 1968, vol. 68, 81722.
81. *Cerichelli G., Illuminati G., Ortaggi G.* et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 127, p. 357; *Bitterwolf T. E.* — Ibid., 1977, vol. 141, p. 355; *Cerichelli G., Ortaggi G.* — Ann. chim. (Ital.), 1974, vol. 64, p. 129; C. A., 1977, vol. 86, 4726.
82. *Floris B., Illuminati G., Ortaggi G.* — Tetrahedron Letters. 1972, p. 269; *Ruf W., Fuller M., Siebert W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 64, p. C4; *Siebert W., Ruf W., Schaper K. I., Renk T.* — Ibid., 1977, vol. 128, p. 219; *Renk T., Ruf W., Siebert W.* — Ibid., 1976, vol. 120, p. 1; *Алексанян В. Т., Кимельфельд Я. М., Материкова Р. Б., Смирнова Е. М.* — ЖФХ, 1980, т. 54, с. 663.
83. *Floris B., Illuminati G., Jones P. E., Ortaggi G.* — Coord. Chem. Revs, 1972, vol. 8, N 1, p. 39; РЖХим, 1973, 2Б1184.
84. *Little W. F., Berry R. A., Kannan P.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2525.
85. *Neuse E. W., Crossland R. K., Koda K.* — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 2409.
86. *Curphey T. J., Santer J. O., Rosenblum M., Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 5249.
87. *Bitterwolf T. E., Lind A. C.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. 197.
88. *Lentzner H. L., Watts W. E.* — Chem. Communs, 1970, p. 26.
89. *Lentzner H. L., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 4343.
90. *Bitterwolf T. E., Ling A. C.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. C15.
91. *Ballhausen C. J., Dahl J. P.* — Acta chem. scand., 1961, vol. 15, p. 1333.
92. *Bitterwolf F. E., Ling A. C.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. C29.
93. *Saito E.* — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 3539.
94. *Rimmelin P., Sommer J., Sandström J., Seita J.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 175.
95. *Hunt D. F., Russell J. W., Torian R. L.* — Ibid., 1972, vol. 43, p. 175.
96. *Foster M. S., Beauehamp J. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 4814.
97. *Trifan D. S., Weinmann J. L.* — Ibid., 1957, vol. 79, p. 6566.
98. *Trifan D. S., Bacskai R.* — Ibid., 1960, vol. 82, p. 5010.
99. *Hill E. A., Buck I. S.* — Ibid., 1961, vol. 83, p. 4216.
100. *Hill E. A., Richards J. H.* — Ibid., p. 3840.
101. *Moise C., Sautrey D., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 4562; РЖХим. 1972, 12Ж41.
102. *Hon F. H., Tidwell T. T.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1782.
103. *Baker A. W., Bublitz D. E.* — Spectrochim. acta, 1966, vol. 22, p. 1787.
104. *Toma Š., Perjessy A.* — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 343.
105. *Эпштейн Л. М., Ашкинадзе Л. Д., Рабичева С. О., Казицына Л. А.* — ДАН СССР, 1970, т. 190, с. 128.
106. *Yoshida Z.-I., Osawa E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4019.
107. *Schlögl K., Fried M.* — Tetrahedron Letters, 1963, p. 1473.
108. *Horspool W. H., Sutherland R. G., Sutton J. R.* — Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3085.
109. *Epton R., Marr G., Rogers G. K.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 110, p. C42.
110. *Post E. W., Cooks R. G., Kotz J. C.* — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1670.

Глава 7

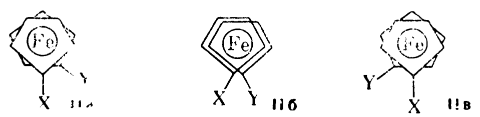
СТЕРЕОХИМИЯ ФЕРРОЦЕНОВ[1]

π-Циклопентадиенильные производные металлов представляют большой интерес для стереохимии, поскольку при соответствующем замещении в них возникает хиральность планарного типа. Хиральная плоскость, столь редкая в чисто органических структурах, широко распространена в металлоорганических соединениях; она присутствует также в π-ареновых, π-олефиновых и других аналогичных комплексах.

Iа (M) Iб (X, M) Iв (X, X, M) Iг (Y, X, M) Iд (Y, Y, X, M)

Незамещенное π-связанное циклопентадиенильное кольцо ахирально (Iа); введение одного или нескольких одинаковых заместителей X (Iб, Iв) приводит к прохиральному фрагменту. При наличии двух заместителей разных сортов X и Y возникает хиральная структура Iг. Однако заместители разных сортов могут быть расположены так, что тоже дают ахиральную молекулу Iд.

Ферроцен содержит два π-циклопентадиенильных фрагмента, благодаря чему возникают дополнительные возможности для возникновения хиральной структуры. С одной стороны, — за счет комбинаций, характерных для сочетания двух хиральных фрагментов любой природы, приводящих к диастереомерам. С другой стороны, — за счет специфических конформационных процессов, связанных с изменением взаимного расположения π-циклопентадиенильных колец благодаря повороту относительно оси симметрии молекулы.



Ферроцен (X=Y=H) в шахматной конформации IIа, IIв принадлежит к точечной группе симметрии C_{5v}, а в заслоненной конформации IIб — к точечной группе D_{5h}. Хотя структура IIб является энергетически менее выгодной, энергия активации крутильного конформационного перехода вокруг оси, проходящей через атом металла и центры пятичленных колец (в самом ферроцене — ось C_5), мала и конформационное равновесие IIа ⇄ IIв при обычных температурах устанавливается практически свободно. В результате эффективная симметрия так называемой «средней структуры» соответствует точечной группе D_{5h}. Для 1,1′-дизамещенных ферроценов ($X \neq H$ и $Y \neq H$) аналогичным образом происходит повышение симметрии средней структуры от C_1 до C_s.

При $X \neq Y$ конформации IIа и IIв хиральны и энантиомерны, но в силу легкости крутильного конформационного перехода средняя структура IIб ахиральна, т. е. ситуация вполне аналогична конформационному равновесию в 1,2-дизамещенных этанах.

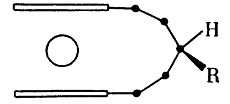
---

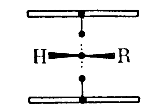
[1] Эта глава написана доктором химических наук В. И. Соколовым.

Хироптические свойства соединений ферроценового ряда определяются природой ферроценового хромофора, они дают информацию об электронных переходах в этой π-комплексной системе. Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм применяются для конфигурационных корреляций и конформационного анализа замещенных ферроценов.

Ранние работы по стереохимии оптически активных ферроценов подробно рассмотрены в двух обзорах Шлёгля [1, 2]. Абсолютные конфигурации энантиомерных металлоценов, установленные к 1973 г., приведены в «Атласе стереохимии» Клайна и Бэкингема [3]. Общие вопросы, касающиеся планарной хиральности, точечных групп симметрии молекул, абсолютной конфигурации, обсуждаются в монографии [4].

Наличие гетероаннулярного мостика достаточной длины в ферроценофанах несколько ограничивает свободу крутильного конформационного перехода относительно главной оси. Однако величина барьера между парой энантиомерных конформаций, судя по данным ЯМР-спектроскопии, не возрастает [2]. Благодаря свободной вибрации около заслоненной конформации средняя структура простых ферроценофанов остается ахиральной. В случае структурно симметричного мостика простые [*n*]ферроценофаны относятся к точечной группе C_{2v}, это структура IIб при X=Y. Замещение в мостике может привести к молекулам с хиральным центром, которые будут рассмотрены в следующем разделе. Однако при нечетном *n* замещение у центрального атома мостика устраняет только одну из плоскостей σ_v и ось C_2, понижая симметрию молекулы до C_s, как можно увидеть на примере [5]ферроценофанов:





В спектрах ЯМР такого производного (R=Ph) найдена неэквивалентность положений 2 и 5 циклопентадиенильного кольца, что приписывается диастереотопии [6, 7]. В действительности причина этой неэквивалентности — обычная геометрическая изомерия, *син—анти* по отношению к R или H. С тех пор как была распознана в качестве самостоятельного явления диастереотопия ядер, ее часто принимали за геометрическую изомерию из-за недостаточного знакомства с сутью явления. Приведенный любопытный пример обратной путаницы крайне редок; чтобы избежать такой ошибки, следует помнить, что диастереотопия может присутствовать только в хиральной молекуле.

I. ПЛАНАРНАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ

Первое оптически активное производное ферроцена, имеющее хиральность планарного типа, получено в 1959 г. Томсон [8] расщепил на энантиомеры ферроценоциклогексенон-Δ^2 (III) через *l*-ментилгидразон с последующей регенерацией карбонильного соединения, которое имело высокий угол вращения, что в дальнейшем оказалось характерным для 1,2-циклических конформационно жестких производных ферроцена. Абсолютная конфигурация планарно хирального ферроцена, *S*-(—)1,1′-диметилферроцен-3-карбоновой кислоты (IV), послужившая надежным стандартом и отправным пунктом для многочисленных корреляций, впервые была определена прямым рентгеноструктурным методом в 1967 г. [9]. Большая часть имеющейся в настоящее время информации об оптически активных ферроценах получена венской школой Шлёгля.

---

[2] В случае одно- или двухатомного мостика внутренняя подвижность молекулы может резко уменьшиться. В таком случае реализуется, с искажением общего скелета, ахиральная заслоненная конформация, как в случае (1,1-ферроценилен)дифенилсилана [5].

11 Заказ № 2079

III

(-)-IV

Стереохимические формулы дают ясное представление об абсолютной конфигурации энантиомеров планарно хиральных соединений. Однако номенклатура имеет некоторые особенности, которые следует рассмотреть.

В настоящее время существуют две системы называния планарно хиральных металлоценов, основанные на общепринятой стереохимической *R*—*S*-номенклатуре Кана—Ингольда—Прелога [10]. Различие заключается в том, что, согласно одной системе [2, 3], каждый атом пятичленного цикла рассматривается условно как хиральный центр, имеющий в качестве заместителей два соседних атома того же кольца, связанную с ним группу и атом металла. Относительный порядок старшинства определяется по обычным правилам, и каждому кольцевому атому, входящему в хиральный фрагмент, приписывается конфигурационный индекс.

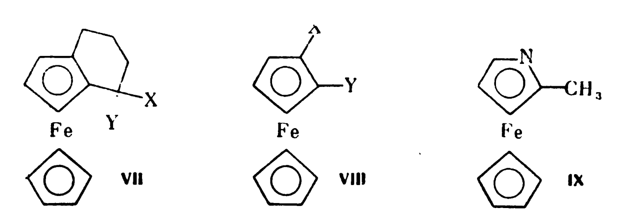
Пусть порядок старшинства такой: $Fe > C_{Cp} > R > R' > H$ (C_{Cp} — атом цикла, нумерация произвольная), тогда для C_2: $Fe > C_3 > C_1 > R'$, конфигурация 2*S*; для C_3: $Fe > C_2 > C_4 > R$, конфигурация 3*R*. Железо вовсе не обязательно является самым старшим заместителем; введение в качестве R более тяжелого атома (брома, ртути) изменяет порядок старшинства. Заметим, что при $R = R'$, когда молекула ахиральна, двум структурно одинаковым «углеродным центрам» будут обязательно приписаны противоположные конфигурационные индексы: 2*S* и 3*R*.

Другая система [11, 12] рассматривает планарно хиральный фрагмент как единое целое. Наблюдатель смотрит вдоль главной оси молекулы со стороны, ближней к дизамещенному кольцу (хиральному фрагменту). Если при этом *кратчайший* путь от старшего заместителя к младшему следует по направлению часовой стрелки ($R' > R$), то конфигурация *R*, если же против ($R' < R$), — то *S*. Уги и сотр. [12] подчеркнули, что металлоцены принадлежат к хироидам класса *a*, по Руху [13], только при наличии в кольце *двух* различных заместителей. Если же их число больше, то молекула принадлежит к хироидам класса *b*, для которых не существует понятия гомохиральности [4, 13] и, строго говоря, не должна применяться *R*—*S*-номенклатура, предполагающая существование двух неперекрывающихся конфигурацион-

ных рядов. Однако в практических целях для называния энантиомеров пользоваться R—S-системой можно.

В отличие от предыдущей системы абсолютная конфигурация планарно хиральной молекулы описывается *одним* конфигурационным символом, что не только удобно, но и отражает целостность хирального фрагмента. Поэтому применение к металлоценам системы Шлёгля—Уги [11, 12] следует считать предпочтительным [3] с принципиальной точки зрения. Если в молекуле есть другие элементы хиральности, то символы конфигурации предложено записывать последовательно в следующем порядке элементов: центр > ось > плоскость. Так, энантиомеры V и VI, имеющие тождественную абсолютную конфигурацию углеродного хирального центра в боковой цепи, должны быть названы SR-V и SS-VI соответственно. Хотя оба энантиомера принадлежат к одному конфигурационному ряду по хиральной плоскости, их вторые конфигурационные символы оказываются различными при правильном применении правил старшинства. Во избежание недоразумений конфигурационный символ, относящийся к планарному хироиду, иногда целесообразно снабжать подстрочным индексом p (plane).

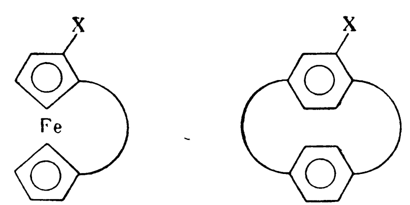
Известны определенные трудности в получении чистых позиционных гомоаннулярных изомеров дизамещенных ферроценов. При введении второго заместителя в монозамещенный ферроцен образуются, вообще говоря, три изомера: ахиральный гетероаннулярный 1,1′-изомер и два гомоаннулярных — 1,2- и 1,3-изомеры, обозначавшиеся раньше так же, как α и β. Приписывание структуры двум последним долгое время представляло весьма трудную задачу [2]. Сейчас большую помощь в этом оказывает ЯМР-спектроскопия, особенно ^{13}C. Синтез чистых позиционных гомоаннулярных изомеров дизамещенных ферроценов осуществляется либо с применением дизамещенного циклопентадиенида известной структуры, что бывает крайне редко, если не считать инденильных производных, либо с избирательным введением второго заместителя в положение 2, что рассмотрено в других главах этой книги. Последний вариант связан или с образованием конденсированного цикла, или по крайней мере циклического переходного состояния (интермедиата), как при литировании аминометилферроценов. В силу этого обстоятельства громадное большинство планарно хиральных оптически активных ферроценов относится к 1,2-ряду: это соединения типа VII или VIII.



[3] Соображения Шлёгля по вопросу стереохимической номенклатуры металлоценов отражены в его обзоре [2].

2-Метилазаферроцен (IX) того же ряда не принадлежит ни к одному из этих классов. Он был разделен через соль с оптически активной кислотой, (—)-энантиомеру приписана конфигурация *R* на основании кривых ДОВ [14].

Корреляции нескольких 1,2-дизамещенных ферроценов, содержащих распространенные функциональные группы, представлены на схеме 1 [11, 15—18], которая включает также и переход к конденсированным бициклическим структурам. Один из путей корреляции основан на замечательной структурной аналогии, которая существует между ферроценофанами и пара-циклофанами, различающимися наличием или отсутствием атома металла между ароматическими циклами разного размера. Хотя этого нельзя было утверждать a priori, изучение ДОВ позволило установить стереохимическое



сходство соответствующих энантиомеров и связь между абсолютными конфигурациями молекул разных классов [19, 20].

Оптическая чистота 2-метилферроценкарбоновой кислоты была установлена методом изотопного разбавления [21], абсолютное вращение *R*-энантиомера $[\alpha]_D = +53°$. Эта кислота была превращена также в 2-метил[3]ферроценофан [17].

COOH
CH_3
Fe
R (+)
CH_2CH_2COOH
CH_3
Fe
R (+)
COOH
Fe
S (+)
CH_3
Fe
R (+)

Аналогичная корреляция проведена для 3-метилферроценкарбоновой кислоты [17]. С другой стороны, карбоксильная группа прямо введена в молекулу [3] ферроценофана через ацилирование $(C_6H_5)_2NCOCl$, как показано ниже. Изомерные карбоновые кислоты разделены хроматографически, и оптическое расщепление проведено с помощью α-фенилэтиламина [1].

Fe
$(C_6H_5)_2NCOCl$
COOH
Fe
+
HOOC
Fe

Схема 1

Энантиомерная чистота некоторых карбоновых кислот ферроценового ряда была определена методом жидкостной хроматографии под давлением [22]. Недавно 30 энантиомерных 1,2- и 1,3-дизамещенных ферроценов известной конфигурации и энантиомерной чистоты были приготовлены [23] для анализа их хироптических свойств на основе теории хиральных функций Руха—Шонхофера [24].

Планарно хиральный ферроцен с конденсированным хелатным металлоциклом был подвергнут оптическому расщеплению через диастереомерный комплекс с α-фенилэтиламином [25] с помощью хроматографии.

Лиганд затем был обменен на ахиральный (трифенилфосфин) или удален, что привело к димеру с очень высоким углом вращения: $[\alpha]_D = -400°$ (схема 1а). Сравнение с α-метильным аналогом (см. далее), конфигурация которого известна, позволяет установить S-конфигурацию этого энантиомера.

Наличие двух планарно хиральных фрагментов в одной молекуле приводит к появлению двух диастереомеров (рацемата и *мезо*-изомера). Пока вообще известно еще сравнительно мало тетразамещенных ферроценов с различными заместителями (см., например, [15]). Недавно прямым методом получено конденсированное соединение IXa [26].

Аналогичная ситуация возникает и для биферроценилов. Шлёгль и Роккетт [1, 27, 28] получили биферроценилы с двумя диметиламинометильными группами. Чтобы решить вопрос, какой из двух диастереомеров явля-

Схема 1а

$CH_2-N(CH_3)_2$, Pd, Cl, $NH_2-CH(CH_3)-C_6H_5$, Fe → $CH_2-N(CH_3)_2$, Pd, Cl, PPh_3, Fe

$[\alpha]_D = -400°$

$FeCl_2$ → IXa

ется рацематом, а какой — мезо-формой, применили расщепление с помощью дибензоилвинной кислоты. Рацемические амины дали энантиомеры с очень высоким углом вращения и были переведены в оптически активные диметилбиферроценилы.

CH_2NMe_2, CH_2NMe_2, Fe, Fe → CH_3, CH_3, Fe, Fe

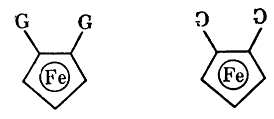
$[\alpha]_D = +700°$ $[\alpha]_D = +1150°$

На этих моделях было проведено исследование конформационного состояния биферроценилов с помощью ДОВ и КД [1, 25].

Долгое время полагали, что рацемизация планарно хиральных металлоценов без разрушения молекулы невозможна, и такую возможность вообще не принимали во внимание. Затем оказалось, однако, что некоторые замещенные ферроцены при нагревании в полярных растворителях претерпевают рацемизацию, которая катализируется протонными или льюисовскими кислотами, например $AlCl_3$ [29, 30]. Наиболее подвержены рацемизации ацилферроцены и ферроценовые кислоты. В нитрометане при 95 °С в присутствии $HClO_4$ процесс подчиняется кинетике первого порядка и проходит внутримолекулярно. Обмена циклопентадиенильными фрагментами с другими молекулами

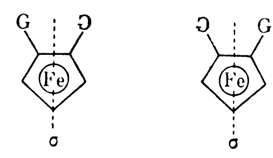
и даже обмена дейтерием со средой не происходит. Алкилферроцены, а также производные бенхротрена и цимантрена в этих условиях устойчивы к рацемизации.

Гольдберг и Бейли [31] исследовали экспериментально специальную ситуацию, когда два заместителя в одном кольце ферроцена структурно одинаковы и хиральны. При этом они могут обладать одной и той же или противоположными конфигурациями хиральных центров в заместителях. Для обозначения хирального заместителя в стереохимии принято пользоваться хиральной буквой (G или F). Если оба хиральных заместителя обладают тождественной конфигурацией G, то молекула хиральна и является зеркальным отображением аналогичной молекулы с энантиомерной конфигурацией заместителей Ɔ



рацемическая пара

Другая пара изомеров получается, если оба заместителя имеют противоположные конфигурации:



Будучи различны обе эти молекулы ахиральны, поскольку каждая имеет плоскость симметрии; они образуют пару ахиральных диастереомеров, называемых псевдоасимметрическими изомерами. Стереогенный элемент в этих молекулах — псевдоасимметрическая плоскость. В цитируемой работе были получены псевдоасимметрические изомеры, имеющие *G*= —CH=CH—CO—O—$C_{10}H_{19}$, построенные на основе (+)- и (—)-карбоментоксиуксусных кислот.

Другой пример псевдоасимметрических пар — 1,2-*бис*-(α-оксиэтил)-ферроцены — построили Моиз и Мюнье [32]. Одновременно получалось рацемическое соединение с т. пл. 110 °С.

H, CH_3, H_3C, H, OH, OH, Fe — $T_{пл}$ = 152 °C

H_3C, H, H, CH_3, OH, OH, Fe — $T_{пл}$ = 134 °C

II. ЦЕНТРАЛЬНАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ

Молекулы, хиральность которых связана с наличием хирального центра в замещающей группе ферроцена, не имеют каких-либо особенностей в стереохимическом отношении, если отсутствует специфическое взаимодействие этого центра с ферроценильной системой. Это взаимодействие может быть двух видов: с возникновением планарно хирального фрагмента или без такового. К настоящему времени получено немало оптически активных ферроценов, содержащих хиральный центр в α- или β-положении по отношению к металлоценильному ядру. В громадном большинстве случаев хиральным центром является асимметрический атом углерода. В последнее время приготовлены в оптически активной форме также соединения с асимметрическим кремнием.

Ключевыми соединениями для получения «углеродных» энантиомеров служат амины, которые довольно легко подвергаются оптическому расщеплению с помощью широко применяемых кислотных реагентов. Лучшая и прекрасно воспроизводимая методика разделения на энантиомеры 1-диметиламиноэтилферроцена предложена Гокелем и Уги [33]. В табл. 1 приведены сведения о центрально хиральных оптически активных (аминоалкил)ферроценах.

Таблица 1. Оптически активные (аминоалкил)ферроцены

Амин	Расщепляющий агент	$[\alpha]_D$	Оптическая чистота, %	Литература
Fc—CH(NH₂)—CH₃	(+)-Винная кислота	—20,0°	95	[34]
	(+)-O,O′-Динитродифеновая кислота	+21,0°	100	
Fc—CH(N(CH₃)₂)—CH₃	(+)-Винная кислота	±14,2°	100	[33]
Fc—CH(NH₂)—C₆H₅	Дибензоил-(+)-винная кислота	—26,1°	95	[35]
Fc—CH₂—CH(NH₂)—CH₃	Дибензоил-(+)-винная кислота	+3,55°	100	[36]
[C₅H₄–CH(N(CH₃)₂)–CH₂–CH₂–C₅H₄]Fe	(+)-Винная кислота	—31,0°	?	[37]
Rc—CH(N(CH₃)₂)—CH₃ (см.*)	(+)-Винная кислота	—12,0°	?	[38]

* Rc = $C_5H_5RuC_5H_4$ — производное рутеноцена.

Энантиомерные β-функционально замещенные ферроцены были впервые получены в 1969 г. [39, 40] исходя из карбинола — 1-ферроценилпропанола-2, кислый фталат которого был разделен с помощью стрихнина.

$$\underset{[\alpha]_D = +4{,}0^\circ}{Fc{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3} \xrightarrow[Py]{TsCl} \underset{[\alpha]_D = -57{,}4^\circ}{Fc{-}CH_2{-}CH(OTs){-}CH_3} \xrightarrow{AcOH} \underset{[\alpha]_D = -64^\circ}{Fc{-}CH_2{-}CH(OAc){-}CH_3}$$

(первое и второе соединения связаны стрелками: ацетон—вода)

Одновременно был проведен стереоспецифический синтез геометрических изомеров *экзо—эндо*-типа и кинетические исследования сольволиза. Результаты изучения кинетики и стереохимии показали наличие специфического участия металлоценильной системы, вследствие чего процессы нуклеофильного замещения у β-углеродного атома протекают с полным сохранением конфигурации (в отличие от органических соединений). Природа этого явления, как и природа повышенной стабильности β-ферроценилкарбениевых ионов, не получила в дальнейшем должного внимания.

Значительно более исследованы α-функционально замещенные ферроцены и часто встречающиеся в их реакциях интермедиаты — α-ферроценилкарбениевые ионы. 1-Ферроценилэтиламин впервые получили в виде обоих энантиомеров Шлёгль и Фрид в 1964 г. [34]. Однако более широкий размах приняли стереохимические исследования α-замещенных алкилферроценов после разработки удобного пути синтеза и расщепления его N,N-диметильного производного [12, 33, 41]. Основной интерес сосредоточился на стереохимии нуклеофильного замещения у углеродного центра, соседнего с ферроценильным ядром. Оказалось, что во всех случаях, за немногочисленными исключениями, из-за стерических препятствий происходит сохранение конфигурации. Этот нетривиальный стереохимический результат вызван аномально-высокой химической и конфигурационной стабильностью интермедиата — α-ферроценилкарбениевого иона. Нуклеофильное замещение происходит по S_N1-механизму с образованием катионного интермедиата, структура которого лишь очень приближенно отражается приведенной формулой.

Fe X R' R —($-X^-$)→ Fe + R' R —(Y^-)→ Fe Y R' R

Распределение положительного заряда и структура α-металлоценилкарбениевых ионов остаются предметом дискуссий [42—45] (см. гл. 12, раздел V. E). Каков бы ни был механизм стабилизации, эти ионы обладают молекулярной хиральностью планарного типа, что было впервые доказано наблюдением диастереотопии ядер ^1H и ^{13}C в ЯМР спектрах ферроценилизопропилкарбениевого иона [46]. В дальнейшем удалось выделить несколько аналогичных катионов в кристаллическом виде, зарегистрировать оптическую активность их растворов и получить продукты нуклеофильного присоединения высокой оптической чистоты [47, 48]. Исследована также кинетика рацемизации в растворе 1-ферроценилэтильного катиона и поведение еще более стабильного рутениевого аналога [38, 49].

(M) + CH_3 H ⇌ (M) + H CH_3

M OH H CH_3 —(H^+)→ M + H CH_3

S(+)

M = Fe $[\alpha]_D = +30{,}5°$ $[\alpha]_D = -395°$

M = Ru $[\alpha]_D = +20{,}7°$ $[\alpha]_D = -90°$

Переход от карбинола к α-металлоценилкарбениевому иону вызывает изменение знака вращения и увеличение угла, как это обычно наблюдается для планарно хиральных молекул. (Данные для ферроценового производного приведены к 100%-ной оптической чистоте.) Энергия активации, определенная поляриметрически в CF_3COOH для рацемизации $Fc\overset{+}{C}HCH_3$, равна 20,8 ± ±0,5 *ккал/моль* (88,7 ± 2,0 *кДж/моль.*) Соответствующий рутеноценовый катион $Rc\overset{+}{C}HCH_3$ не показал уменьшения оптического вращения в течение нескольких дней при 70 °C (!); отсюда барьер вращения оценен по меньшей мере в 31 *ккал/моль* (130 *кДж/моль*). Такая высокая конфигурационная ста-

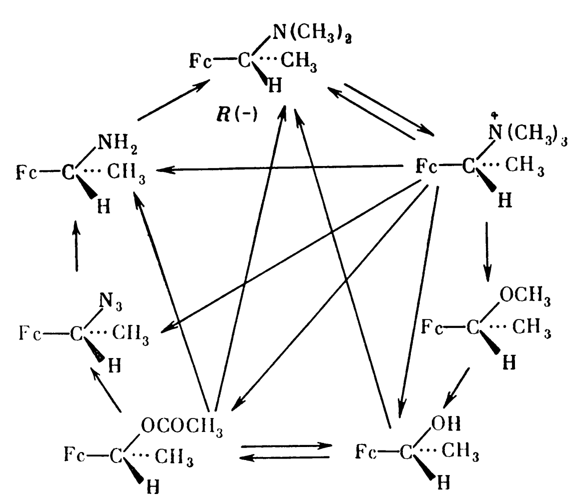
бильность может быть объяснена значительно бо́льшим взаимодействием положительного центра с металлом (через циклический π-лиганд или непосредственно) для рутения по сравнению с железом.

Ратайчак и Мистеркевич [50] получили оптически высокостабильный катион из [3]ферроценофанола-1, вращение которого в CF_3COOH не изменилось при комнатной температуре за 24 часа. Причина повышенной стабильности мостикового α-ферроценилкарбениевого катиона, вероятно, заключается в трудности достижения ахиральной конформации симметрии C_s, поскольку переходное состояние с α-атомом водорода в *эндо*-положении, реализующееся обычно, невозможно в данном случае.

Таким образом, конфигурация катиона, сохранение которой связано с высоким барьером вращения вокруг *экзо*-циклической связи, однозначно определяется конфигурацией исходной молекулы $Fc\overset{*}{C}RR'X$. Такое однозначное соответствие с необходимостью требует, чтобы уходящая группа X удалялась в *экзо*-направлении и с той же стороны входила замещающая группа Y. Это обусловлено большей пространственной затрудненностью *эндо*-стороны в ферроценовой системе.

Многочисленные реакции замещения, стереохимия которых изучена для ряда α-производных [51], происходят с сохранением конфигурации [R' = =H, R = CH_3, C_6H_5, CH_2CH_2 (ферроценофан), X и Y = OH, OAlk, OTs, OAc, NH_2, NR_2, $\overset{+}{N}R_3$, N_3, CN, SR, CH_3, C_6H_5, $CH(COOR)_2$]. На схеме 2 приведен пример стереохимических взаимодействий для гомохирального (*R*)-ряда [51].

Схема 2



Особенно следует отметить разработанный французскими химиками [52] способ замены гидроксильной группы на С-нуклеофил (обработкой карбинола $AlCl_3$ и последующей реакцией с RLi), который оказался возможным благодаря очень высокой стабильности α-ферроценилкарбениевых ионов. В ряду ферроценофановых производных в некоторых реакциях наблюдается неполная энантиоселективность [53].

1-Ферроценилэтилтиогликолевая кислота расщеплена на энантиомеры с помощью эфедрина [54]. Катионный интермедиат образуется из нее при каталитическом разрыве связи углерод—сера с помощью солей ртути, в присутствии нуклеофилов происходит замещение [54, 55].

Энантиомерные аминоалкилферроцены находят некоторое применение в препаративном асимметрическом синтезе. 1-Аминоизобутилферроцен оказался наиболее эффективным асимметризующим агентом в изонитрильной четырехкомпонентной конденсации Уги [55]: диастереомерное предпочтение

$$Fc{-}CH(CH_3){-}S{-}CH_2COOH \xrightarrow[R_2NH]{HgCl_2} Fc{-}CH(CH_3){-}NR_2$$

при образовании тетрапептида определенной конфигурации оказалось равным 91 : 9.

Оптически активные ферроценилсиланы с асимметрическим атомом кремния за последние годы интенсивно изучаются в лаборатории Коррию [56—58]. В кинетическом и стереохимическом аспектах поведение этих соединений в реакциях нуклеофильного замещения у атома кремния резко отличается от рассмотренного выше поведения углеродных аналогов. Как обычно, в стереохимии кремния [59] оптическое расщепление проводилось через (—)-ментоксипроизводные, ферроценильный остаток вводился затем с помощью реакции кремнийорганического соединения с FcLi. Часть изученных реакций замещения приведена на схеме 3.

Схема 3

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(CH_3){-}H\ (-) \xrightarrow[\text{сохранение конфигурации}]{FcLi} \alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(CH_3){-}Fc\ (-)$$

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(Fc){-}Cl\ (+) \xrightarrow[\text{инверсия}]{CH_3Li} \alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(CH_3){-}Fc\ (-)$$

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(Fc){-}H\ (-) \xrightarrow[\text{сохранение конфигурации}]{CH_3Li} \alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(Fc){-}CH_3\ (+)$$

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(Fc){-}H\ (-) \xrightarrow[\text{сохранение конфигурации}]{PdCl_2} \alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(Fc){-}Cl\ (+)$$

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(Fc){-}Cl\ (+) \xrightarrow[\text{инверсия}]{CH_3OH} \alpha\text{-}C_{10}H_7{-}Si(C_6H_5)(OCH_3){-}Fc\ (-)$$

Видно, что в зависимости от природы реагентов с высокой степенью стереоселективности осуществляется либо инверсия, либо сохранение конфигурации.

Стереохимические корреляции опираются на определенные ранее абсолютные конфигурации метилфенил-α-нафтилсилана и соответствующего хлорсилана [60, 61]. Показано, что при замещении у α-кремния (по отношению к ферроценильному ядру) не наблюдается стереохимического единообразия, которого можно было бы ожидать, если бы интермедиатом являлся хиральный стабильный катион силициения $Fc\overset{+}{Si}RR'$. До сих пор не удалось получить никаких данных в пользу существования таких катионов [62, 63]. Совершенно ясно, что если в будущем и удастся наблюдать ионы с трехкоординационным кремнием в каких-либо специальных условиях, то тем не менее катионы силициения не являются интермедиатами в рассмотренных реакциях нуклеофильного замещения. Причину такого отличия от α-ферроценилкарбениевых ионов еще нельзя считать строго доказанной. Можно полагать, что это связано с характерной для кремния тенденцией к повышению координационного числа. Исследование кинетики рацемизации $Fc\overset{*}{Si}ClRR'$ под действием растворителей типа $[(CH_3)_2N]_3PO$ показало [58], что этот процесс происходит именно по такому пути, но сделать выбор между пентакоординационным ионным и гексакоординационным ковалентным интермедиатами не удалось.

Недавно для того же ряда были изучены реакции, избирательно затрагивающие одну из двух активных групп у хирального кремния. При этом стерический ход этих реакций оказался противоположным [64].

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\text{—}\underset{\vdots\atop OMen}{\overset{Fc\atop\vdots}{Si}}\text{—}H \xrightarrow[\text{инверсия}]{BF_3} \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{—}\underset{\vdots\atop H}{\overset{Fc\atop\vdots}{Si}}\text{—}F$$

$$\xrightarrow[\text{сохранение конфигурации}]{PdCl_2} \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{—}\underset{\vdots\atop Cl}{\overset{Fc\atop\vdots}{Si}}\text{—}F\ (+)$$

$$\xrightarrow[\text{инверсия}]{EtOH/Ni} \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{—}\underset{\vdots\atop F}{\overset{Fc\atop\vdots}{Si}}\text{—}OEt\ (-)$$

В некоторых случаях для получения оптически активных соединений использовался асимметрический синтез. Так, восстановление ацилферроценов известным реагентом $LiAlH_4$+хинин [65] приводит к оптически активным α-ферроценилкарбинолам. Интересное асимметрическое восстановление таким реагентом разнозамещенного фульвена привело к оптически активному синтону, который Леблан и Моиз [66] смогли ввести не только в ферроценовую, но и в титаноценовую молекулу. Получив встречным синтезом 1-ферроценил-1-фенилэтан известной оптической чистоты, они смогли оценить степень асимметрического синтеза, которая оказалась равной 17%.

C_6H_5, CH_3 — $\xrightarrow[\text{(-)-Хинин}]{LiAlH_4}$ — H, CH_3, C_6H_5, S — $\xrightarrow{CpTiCl_3}$ — H, CH_3, C_6H_5, $TiCl_2$

$\downarrow$ CpNa + $FeCl_2$

H, CH_3, C_6H_5, Fe

$[\alpha]_D = +21°$, *R*

OH, CH_3, H, Fe — $\xrightarrow[2)\ PhLi]{1)\ AlCl_3}$ — Ph, CH_3, H, Fe

$[\alpha]_D = -30{,}5°$, *R* $\qquad$ $[\alpha]_D = -109{,}5°$, *S*

Недавно найден новый, энзиматический путь к оптически активным производным ферроцена с хиральным центром. Ратайчак и Мистеркевич [67] сообщили, что некоторые карбонильные соединения восстанавливаются ферментирующими дрожжами, действующим началом которых, как известно, является энзим алкогольдегидрогеназы. Большинство исследованных авторами ацилферроценов инертно, но ферроценальдегид, трифторацетилферроцен и [3]ферроценофанон-1 дали соответствующие спирты. Оптическая чистота последнего спирта была оценена примерно в 85% по сравнению с достигнутым ранее углом вращения [37]. Величина оптического вращения трифторметилферроценилкарбинола неизвестна. Дрожжевое восстановление было также применено к 1*d*-ферроценальдегиду, при этом получен оптически активный α-*d*-ферроценилметанол [68]. Высокое оптическое вращение для соединения, хиральность которого обусловлена только заменой атома H на D, позволяет предположить, что восстановление проходит стереоспецифично.

Это согласуется с поведением алкилальдегидов по отношению к дрожжевой алкогольдегидрогеназе [69]. Продукт имеет $S(+)$-конфигурацию.

$$Fc-C(D)=O \rightarrow Fc-C(H)(D)-OH \qquad [\alpha]_D = +1{,}1°$$

Наконец, следует указать еще на синтез и хроматографическое расщепление спиранового ферроценофанового производного, проведенного двойной внутримолекулярной циклизацией [70].

Fc—CH₂ CH₂—Fc / HOOC COOH → Fe ... O

III. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЦЕНТРАЛЬНОЙ И ПЛАНАРНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ В ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Возникновение второго хирального фрагмента в уже хиральной молекуле приводит к образованию двух диастереомеров. Поскольку переходные состояния, ведущие к диастереомерным продуктам, также диастереомерны, скорости их образования различны и два диастереомера образуются, вообще говоря, в неравных количествах. Отношение этих продуктов выражает «диастереомерное предпочтение» (diastereomeric preference), которое является частным случаем более общего явления — асимметрической индукции, происходящей в пределах одной молекулы.

Различные «орто»-циклизации монопроизводных ферроцена с хиральным центром в заместителе приводят к двум диастереомерам за счет использования диастереотопных 2- и 2′-положений. Степень стереоселективности в этих работах определялась редко, но получен значительный объем материала по стереохимическим корреляциям [1, 3]. Две серии фенилзамещенных ферроценоциклогексенонов были изучены французскими исследователями в Дижоне и Ренне, где наиболее широко ведутся работы по изучению оптически

$$Fc-CH(C_6H_5)-OH\ (-) \rightarrow Fc-CH(C_6H_5)-CH_2COOH\ (-) \rightarrow Fc-CH(C_6H_5)-CH_2CH_2COOH\ (-)$$

$(CF_3CO)_2O$

(−) (+)

(+) → (+) → (−) → (+)

Схема 4

активных ферроценов. Первая серия [71, 72] содержит асимметрический углеродный центр в α-положении по отношению к ферроценовому ядру. Циклизация γ-ферроценилмасляной кислоты трифторуксусным ангидридом дала для рацемата [4] отношение диастереомерных кетонов 90 : 10. Оптически активный карбинол был получен восстановлением бензоилферроцена комплексом $LiAlH_4$ с хинином. С полным сохранением конфигурации он был переведен по реакции с натриймалоновым эфиром в кислоту, которая, в свою очередь, подвергалась частичному оптическому расщеплению α-фенилэтиламином.

Во второй серии [74] были тщательно изучены конфигурационные отношения в ряду конденсированных циклов, содержащих асимметрический углерод в β-положении относительно металлоценовой части. Здесь были определены не только абсолютные конфигурации, но и оптическая чистота (методом изотопного разбавления с применением тритиевой метки). Абсолютное вращение энантиомеров и их конфигурация приведены на схеме 4. Стереоселективность при циклизации с возникновением планарного хироида выше для

[4] Новейшие работы [73] показывают, что степень стереоселективности в реакциях образования хиральных фрагментов может зависеть от энантиомерной чистоты.

кислоты X (89%), чем для кислоты XI (60%). Предпочтительно образуется диастереомер, в котором более объемистый фенильный заместитель занимает псевдоэкваториальное *эндо*-положение. Абсолютная конфигурация одного ферроценоциклогексенона этого ряда была определена методом рентгеноструктурного анализа [75].

С высокой диастереомерной селективностью проходит асимметрическая циклизация энантиомерного 1-ферроценил-2-аминопропана по Пикте—Шпенглеру под действием формальдегида и кислоты.

Как нашли Ратайчак и Жмуда [76], энантиомерная чистота конечного продукта, определенная раздельным интегрированием C_6H_5—^1H сигналов диастереомерной соли с (—)-$C_6H_5C(OCH_3)(CF_3)COOH$, была не менее 95%. О предпочтительной конфигурации планарного фрагмента не сообщалось, но с достаточной степенью надежности можно оценить ее как S_p при исходном *R*-амине на основании общих стерических соображений об относительном объеме метила и водорода.

Интересные результаты получены при исследовании наведения планарной хиральности хиральным центром без циклизации для оптически активных аминоалкильных производных ферроцена. Предметом тщательного изучения стало селективное орто-литирование диалкиламинометилферроценов, препаративно разработанное для ахиральных и рацемических субстратов Хаузером и Слокумом [77, 78].

Высокую степень внутримолекулярной асимметрической индукции впервые наблюдали японские авторы [79] при металлировании (+)*S*-1-ферроценилметил-2-метилпиперидина бутиллитием в смеси эфир—гексан. Литиевое производное было карбонизовано, и продукт превращен без дальнейшего затрагивания планарно хирального фрагмента в (—)R_p-1-карбометокси-2-метил-

ферроцен. Оптическая чистота последнего оказалась равной 94% на основании прежних данных [5] по углу вращения [80].

Из того же литиевого производного были приготовлены 2-триметилсилильные производные: альдегид, карбинол, метилзамещенное. Поскольку исходный 3-метилпиперидин имел оптическую чистоту 93%, авторы сочли стереоспецифичность 2-литирования полной (100%). Уги и сотр. [12, 81] привели доводы в пользу более низкой стереоселективности в этом конкретном случае. Получив прямым расщеплением оптически активный амин XII, они превратили его в альдегид XIII и далее в винильное производное XIV, угол вращения которого совпал с $[\alpha]_D = -885°$ образца приготовленного независимым путем. Сравнение величин $[\alpha]_D$ 2-триметилсилилферроценилальдегида, полученного из обеих серий, показало, что японские авторы имели дело с веществом, энантиомерная чистота которого составляла 67%, если считать, что в экспериментах Уги достигнута 100%-ная оптическая чистота. На этом основании немецкие авторы [81] заявили, что асимметрическая индукция в опытах Нодзаки и сотр. [79] составляла около 70%.

Применив другой амин, а именно 1-диметиламиноэтилферроцен, они наблюдали бо́льшую стереоселективность, которую оценили равной 92% [12]. Это заключение также было основано на анализе продуктов реакции RLi с некоторыми реагентами. В отличие от предыдущей работы Уги и сотр. провели разделение диастереомерных продуктов и определили рентгеноструктурным методом абсолютную конфигурацию преобладающего диастереомера [82].

Асимметрический углерод *R*-конфигурации индуцирует преимущественное образование 2-литиевого производного [6] с абсолютной конфигурацией

[5] Оптическая чистота специально не была установлена; невозможность дальнейшего расщепления принималась как указание на 100%-ную оптическую чистоту.

[6] Конечный продукт в большинстве случаев будет иметь конфигурационный символ *S* из-за порядка старшинства групп: $Li < B < CH_2 < C(H, N) < C(H, O) < C(C, C) < Pd < Hg$.

96 : 4

хиральной плоскости R_p. Смысл стереоселективности понятен: он определяется конформацией групп CH_3 и H в переходном состоянии, ведущем к литийорганическому соединению. *эндо*-Положение в пятичленном цикле, обращенное внутрь металлоценовой молекулы, пространственно затруднено, и занятие его более объемистой метильной группой неблагоприятно. В 1-диметиламиноэтилферроцене асимметризующая группировка включена в хелатный цикл, поэтому естественно ожидать, что ее эффект проявляется сильнее, чем в 1-ферроценилметил-2-метилпиперидине. С этим как будто согласуются имеющиеся величины стереоселективности в однотипной реакции (литировании) — 92 и 70%. Однако следует отметить, что эти цифры получены не для непосредственного продукта реакции RLi, а для вторичных, причем выход их далек от количественного. В единственном эксперименте, где описано препаративное разделение двух диастереомеров [12], суммарный выход 2-триметилсилильного производного, рассчитанный по весу продуктов, равен 60%. Хотя кажется весьма правдоподобным предположение, что диастереомеры близки по свойствам и сильное различие в потерях маловероятно, тем не менее различие в скоростях медленной реакции двух диастереомерных RLi с каким-либо реагентом типа $(CH_3)_3SiCl$ или R'CHO может быть заметным. Поэтому остается некоторая доля сомнения в численной величине определенной Уги стереоселективности [7], равной 92%, поскольку она может зависеть от природы второго реагента.

От этого недостатка свободно аналогичное определение степени стереоселективности прямого палладирования того же, энантиомерного 1-диметиламиноэтилферроцена [84]. Смесь двух диастереомерных палладийорганических соединений, имеющих структуру хелатных металлоциклов, получается сразу с выходом 84% при действии Na_2PdCl_4 в метаноле в присутствии ацетата натрия, как было показано для диметиламинометилферроцена [85]. По величине $[\alpha]_D$ этого продукта можно судить о диастереомерном составе смеси. Оба чистых диастереомера были выделены и определено их абсолютное вращение. Кроме того, один диастереомер приготовлен в оптически чистом виде через ртутное соединение (схема 5), причем оптическое вращение совпало. Степень стереоселективности прямого палладирования, определен-

---

[7] Степень асимметрической индукции при литировании (+)R-1-метоксиэтилферроцена была оценена приблизительно в 10 раз ниже [83]. Соответственно направляющее действие кислорода гораздо слабее, чем азота: 2-литиевое производное составляет немного более половины продукта металлирования.

ная из оптического вращения как хлоридов, так и ацетилацетонатов, оказалась равной 70%, т. е. соотношение диастереомеров 85 : 15. Как и следовало ожидать, предпочтительная конфигурация планарно хирального фрагмента (смысл стереоселективности) одинакова при литировании и палладировании, поскольку вызывается аналогичной пространственной ситуацией.

Энантиомерный (+)*S*-диметиламино-1-дейтерометилферроцен, приготовленный из соответствующего спирта, доступного через энзиматическое восстановление (см. выше), в условиях циклопалладирования дал преимущественно (—)SR_p-продукт [68], $[\alpha]_D = -6°$, что отвечает примерно 1,5% избытка (—)-энантиомера, если принять максимальное вращение равным —400°. Смысл асимметрической индукции планарной хиральности указывает, что более выгодно переходное состояние с атомом D в *эндо*-положении, т. е. согласуется с меньшим эффективным размером атома D по сравнению с H, на что указывают независимые литературные данные из других экспериментов.

Ацетат-ион, присутствие которого необходимо для циклопалладирования аминоалкилферроценов, входит в координационную сферу комплекса в переходном состоянии, а не просто связывает эквивалент HCl. Это было показано применением в качестве катализаторов солей оптически активных карбоновых кислот. При этом из прохирального диметиламинометилферроцена получен оптически активный продукт циклопалладирования [86]. Таким обра-

Схема 5

зом, эти энантиомерные нуклеофилы (*S*-лактат, *R*-манделат, N-ацетил-*S*-валинат натрия) выступают как асимметрические катализаторы при возникновении планарной хиральности. Достигнутая к настоящему времени степень асимметрической индукции менее 10%.

Стереоселективное литирование энантиомерного 1-диметиламиноэтилферроцена было использовано для синтеза 2-фосфиновых производных. Кумада и сотр. [87—89] применили полученные соединения как оптически активные бидентатные лиганды для родиевых катализаторов, показавших высокую степень асимметрического катализа при гидрировании олефинов и кетонов. Изучая лиганды ферроценового ряда, они установили, что эффективность асимметрического синтеза требует обязательного наличия планарной хиральности и двух донорных центров, т. е. бидентатного лиганда. Отсутствие хирального центра (замена CH_3 в боковой цепи на H) не уменьшает энантиоселективности, тогда как этильный аналог дает очень небольшой эффект. Очень эффективные асимметрические катализаторы гидрирования или гидросилилирования получаются из соответствующих энантиомерных спиртов. Никелевые комплексы этих бидентатных аминофосфинов катализируют асимметрическое гриньяровское сдваивание с изомеризацией [90].

$$CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2Br + C_6H_5MgBr \xrightarrow{(\text{Ni-комплекс})^*} CH_2{=}CH{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{C^*}}{-}CH_3$$

IV. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В СИСТЕМАХ, РОДСТВЕННЫХ ФЕРРОЦЕНУ

Три группы структур можно рассматривать в известной мере как стереохимически родственные ферроцену: 1) *бис*-циклопентадиенильные производные других металлов; 2) *бис*-π-лигандные производные железа (или других металлов), в которых один или оба лиганда отличны от циклопентадиенильного; 3) моно-π-лигандные производные переходных металлов.

Степень стереохимического подобия в этих трех группах может быть различной. Однако в качестве главной стереохимической характеристики, которая дает право говорить о таком подобии, при указанных вариациях структуры сохраняется планарная хиральность.

В каждой из этих трех групп есть дополнительные особенности. Если для таких металлов, как Ru, Os, Ni, Co, стереохимическая аналогия с ферроценом полная, то другие переходные металлы образуют соединения типа Cp_2VX или Cp_2TiX_2. Поэтому для титаноцена, например, возможно возникновение хирального центра — атома металла. Эта ситуация была изучена французскими исследователями [91, 92].

При переходе от π-C_5 лигандов к π-C_n (n=3, 4, 6—8) следует учитывать последствия изменения локальной симметрии лиганда. Так, пара-дизамещенные производные бензоциклопентадиенилжелеза или дибензолхрома, имеющие различные заместители, естественно, ахиральны. Наконец, замена одного π-лиганда на несколько монодентатных открывает богатые возможности для синтеза структур с хиральным атомом металла. Не касаясь здесь этой обширной самостоятельной темы, укажем только несколько примеров [93—95].

Fe, CO, E, PR'₃; X, X, Cr, CO, CS; R, C, H, H₂N→Ru—X, C—O, O

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шлёгль К.* — Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1424.
2. *Шлёгль К.* — В кн.: Избранные проблемы стереохимии. М.: Мир, 1970.
3. *Klyne W., Buckingham J.* Atlas of stereochemistry. L.: Chapman and Hall, 1974.
4. *Соколов В. И.* Введение в теоретическую стереохимию. М.: Наука, 1979. 243 с.
5. *Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H.* — Helv. chim. acta, 1976, vol. 59, p. 2402.
6. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И.* — ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 1107.
7. *Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И.* — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1524.
8. *Thomson J. B.* — Tetrahedron Letters, 1959, N 6, p. 26.
9. *Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A.* — J. Chem. Soc. A, 1967, p. 365.
10. *Cahm R. S., Ingold C. K., Prelog V.* — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 413.
11. *Schlögl K., Fried M., Falk H.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 576.
12. *Marguarding D., Klusacek H., Gonel G., Hoffman P., Ugi I.* — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 5389.
13. *Рух Э.* — Успехи химии, 1975, т. 44, с. 156.
14. *Bauer K., Falk H., Schlögl K.* — Angew. Chem. Intern. Ed., 1969, Bd. 8, S. 135.
15. *Falk H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 266, 1065.
16. *Falk H., Schlögl K.* — Tetrahedron, 1966, vol. 22, p. 3047.
17. *Falk H., Hofer O., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 624.
18. *Falk H., Hofer O.* — Ibid., S. 3840.
19. *Falk H., Schlögl K.* — Angew. Chem., 1968, Bd. 80, S. 405.
20. *Falk H., Reich-Rohrwig P., Schlögl K.* — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 511.
21. *Reich-Rohrwig P., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 1752.
22. *Eberhardt R., Glotzmann C., Lehner H., Schlögl K.* — Tetrahedron Letters, 1974, p. 4365.
23. *Rapic V., Schlögl K., Steinitz B.* — Monatsh. Chem., 1977, Bd. 108, S. 767.

24. *Ruch E., Schönhofer A.* — Theoret. chim. acta, 1970, vol. 19, p. 225.
25. *Sokolov V. I., Troitskaya L. L.* — In: VII Intern. Conference on Organometallic Chemistry: Abstracts. Venice, 1975, p. 249.
26. *Volz H., Draese R.* — Tetrahedron Letters, 1975, p. 3208.
27. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — Ibid., 1968, p. 2517.
28. *Walser M., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 1515.
29. *Slocum D. W., Tucker S. P., Engelmann T. R.* — Tetrahedron Letters, 1970, p. 621.
30. *Falk H., Lehner H., Paul J., Wagner U.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 28, p. 115.
31. *Goldberg S. I., Bailey M. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 1046; C. A., 1974, vol. 96, 6381.
32. *Moise C., Mugnier Y.* — Tetrahedron Letters, 1972, p. 1845.
33. *Gokel G. W., Ugi I. K.* — Angew. Chem. Intern. Ed., 1971, Bd. 10, S. 191; J. Chem. Educ., 1972, vol. 49, p. 294.
34. *Schlögl K., Fired M.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 558.
35. *Allenmark S., Kalen K., Sandblom A.* — Chemica scr. 1975, vol. 7, p. 97.
36. Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 1974, wol. 22; Roczn. Chem., 1975, wol. 49.
37. *Chhor Y. S., Tainturier G., Gautheron B.* — Tetrahedron Letters, 1974, p. 2207.
38. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 177.
39. *Nugent M. J., Carter R. E., Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 6145.
40. *Nugent M. J., Kummer R., Richards J. H.* — Ibid., p. 6141.
41. *Gokel G. W., Marguarding D., Ugi I.* — Angew. Chem. Intern. Ed., 1970, Bd. 9, S. 63; 1971, Bd. 10, S. 191.
42. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 185, 189.
43. *Lupan S., Kapon M., Cais M., Herbstein F. H.* — Angew. Chem. Intern. Ed., 1972, Bd. 11, S. 1025.
44. *Koridze A. A., Petrovski P. V., Gubin S. P.* et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 136, p. 65.
45. *Koridze A. A., Petrovski P. V., Gubin S. P., Fedin E. I.* — Ibid., 1975, vol. 93, p. C26.
46. *Sokolov V. I., Petrovski P. V., Reutov O. A.* — Ibid., 1973, vol. 59, p. C27.
47. *Allenmark S.* — Tetrahedron Letters, 1974, p. 371.
48. *Allenmark S., Kalen K.* — Ibid., 1975, p. 3175.
49. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — Chem. Communs, 1973, p. 182.
50. Roczn. Chem., 1977, wol. 51.
51. *Gokel G. W., Marguarding D., Ugi I. K.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 3052.
52. *Moise C., Mugnier Y., Tirouflet J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 51, p. 343.
53. *Dodey P., Gautheron B.* — Tetrahedron Letters, 1975, p. 2981.
54. *Ratajczak A., Misterkiewic Z.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 91, p. 73.
55. *Urban R., Eberle G., Marquarding D., Ugi I.* et al. — Angew. Chem. Intern. Ed., 1976, Bd. 15, S. 627.
56. *Corriu R. J. P., Heimer M.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 74, p. 1.
57. *Chauviere G., Corriu R. J. P., Royo G.* — Ibid., 1974, vol. 78, p. C7.
58. *Corriu R. J. P., Larcher F., Royo G.* — Ibid., 1975, vol. 92, p. C18; 1976, vol. 104, p. 161, 293.
59. *Соммер Л.* Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1970.
60. *Sommer L. H., Frye C. L., Parker G. A., Michael K. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3271.
61. *Okaya Y., Ashida T.* — Acta crystallogr., 1966, vol. 20, p. 461.
62. *Corey Y. J., Gust D., Mislow K.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 101, p. C7.
63. *Bickart P., Llort F. M., Mislow K.* — Ibid., 1976, vol. 116, p. C1.
64. *Brehiere C., Corriu R. J. P., Royo G.* — Chem. Communs, 1976, p. 906.
65. *Cervinka O.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1965, vol. 30, p. 1684.
66. *Leblanc J. C., Moise C.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 120, p. 65.
67. *Ratajczak A., Misterkiewic Z.* — Chem. and Ind., 1976, p. 902.
68. *Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 1376.
69. *Mosher H. S.* — Tetrahedron, 1971, vol. 30, p. 1733.
70. *Falk H., Fröstl W., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1971, Bd. 102, S. 1270.
71. *Gautheron B., Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3636.
72. *Kimmy T., Moise C., Tainturier G.* — C. r. Acad. Sci. C, 1974, vol. 278, p. 1157.
73. *Wynberg H., Feringa D.* — Tetrahedron, 1976, vol. 32, p. 2831; J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 3372.
74. *Des Abbayes H., Dabard R.* — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2111.
75. *Lecomte C., Dusausoy Y., Protas J.* et al. — Acta crystallogr. B., 1973, vol. 29, p. 1504.
76. Bull. Acad. pol. sci., 1977, wol. 25.
77. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1241.
78. *Slocum D. W., Englemann T. R., Ernst C.* et al. — J. Chem. Educ., 1969, vol. 46, p. 44.
79. *Aratani T., Gonda T., Nozaki H.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2265.
80. *Falk H., Schlögl K., Steyer W.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 1029.
81. *Gokel G., Hoffmann P., Kleimann H., Ugi I.* et al. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1771.

82. *Battelle L. F., Bau R., Gokel G., Ugi I.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 482.
83. *Volkovich P. B., Gokel G. W., Ugi I. K.* — Tetrahedron Letters, 1973, p. 2947.
84. *Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 133, p. C28.
85. *Shaw B. L., Gaunt J. C.* — Ibid., 1975, vol. 102, p. 511.
86. *Sokolov V. I., Troitskaya L. L.* — Chimia, 1978, vol. 32, p. 122.
87. *Hayashi T., Mise T., Mitachi S., Kumada M.* et al. — Tetrahedron Letters, 1974, p. 4405; 1976, p. 1133.
88. *Hayashi T., Mise T., Kumada M.* — Ibid., 1976, p. 4351.
89. *Hayashi T., Taijka M., Tamao K., Kumada M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 3718.
90. *Zembayashi M., Tmao K., Hayashi T.* et al. — Tetrahedron Letters, 1977, p. 1799.
91. *Moise C., Leblanc J. C., Tirouflet J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 6272.
92. *Dormond A., Tirouflet J., Le Moigne F.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 69, p. C7.
93. *Jaouen G., Meyer A., Simonneaux G.* — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 1889.
94. *Flood T. C., Miles D. L.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 127, p. 33.
95. *Dersnah D. F., Baird M. C.* — Ibid., p. C55.

Глава 8

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНОВ

Ферроценовые соединения, содержащие в качестве заместителя углеводородную группу, многочисленны и разнообразны. Они известны для всех типов предельных, непредельных и ароматических углеводородов.

Алкилферроцены получают восстановлением кетонов и кислот ферроценового ряда (см. гл. 10, разделы II и III) и алкилированием ферроценов по Фриделю—Крафтсу (см. гл. 3, раздел III). Реакции замещения водородов в алкилферроценах описаны в гл. 3. Окисление алкилферроценов до ферроценилалкилкетонов см. в гл. 10, раздел II.

Ферроценилэтилен $Fc—CH{=}CH_2$, его гомологи, а также ферроценилциклопропены рассмотрены в гл. 12. Эти соединения очень активны в реакциях присоединения по двойной связи, что объясняется устойчивостью промежуточно образующегося ферроценилалкильного катиона $Fc—CR_2^+$. Синтез некоторых ферроценилацетиленов описан в гл. 9.

Основной метод синтеза арилферроценов — арилирование ферроценов арилдиазониями (см. гл. 3, раздел VII). Некоторые арилферроцены получены из арилциклопентадиенов и солей железа (см. гл. 1). Фенильная группа по отношению к ферроценильной проявляет электроноакцепторные свойства. Реакции электрофильного замещения водородов ферроценового ядра и окисление по атому железа в арилферроценах затруднены по сравнению с ферроценом (см. гл. 3, 4). Ферроценильная группа в фенилферроцене обычно более активна, чем фенильная, в реакциях электрофильного замещения, но каталитическое гидрирование [1], нитрование, сульфирование [2] и взаимодействие с $Cr(CO)_6$ [3] идут в фенильное кольцо. Превращения замещающих групп в бензольном кольце фенилферроцена типичны для производных бензола.

Краткая характеристика полимерных материалов, приготовляемых из углеводородных производных ферроцена, дана в гл. 18.

Специфичны для ферроценовой системы производные с углеводородными мостиками — ферроценофаны (I).

Fe $(CH_2)_n$

I

В соединении I при $n=2$ циклопентадиенильные кольца непараллельны. Получены ферроценофаны с двумя и тремя мостиками. Методы синтеза и свойства ферроценофанов подробно рассмотрены в обзоре [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Falk H., Lehner H., Schlögl K.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 55, p. 191.
2. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П.* и др. — ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 888.
3. *Gubin S. P., Khandkarova V. S.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 449.
4. *Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И.* — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1524.

Глава 9

ГАЛОГЕНФЕРРОЦЕНЫ

Галогенферроцены получаются из ферроценборных кислот (см. гл. 16), из металлоорганических производных ферроцена, а также при иодировании ферроцена в присутствии трифторацетата таллия (см. гл. 14).

Реакции нуклеофильного замещения галогена протекают в мягких условиях в присутствии солей меди [1—6]. В отсутствие солей меди галоген в галогенферроценах инертен в реакциях нуклеофильного обмена [1, 7, 8].

Из галогенферроценов синтезированы с хорошими выходами разнообразные замещенные ферроцены. Получены качественные данные о влиянии заместителей в ферроценовом ядре на легкость нуклеофильного замещения галогена.

Осуществлена замена галогена в галогенферроценах на ацетокси-, циан-фталимидную [1, 2, 9—12] и другие группы [13—15].

$$\text{Fc–X} \xrightarrow{Cu(OCOCH_3)_2} Fc\text{—}OCOCH_3$$
$$\text{Fc–X} \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} Fc\text{—}CN$$
$$\text{Fc–X} \xrightarrow{(C_6H_4(CO)_2N)_2Cu} Fc\text{—}N(CO)_2C_6H_4 \qquad X = Cl,\ Br,\ J.$$

Подробно изучены реакции бромферроцена и замещенных бромферроценов. В 1,1′-бромэтилферроцене [3] бром обменивается примерно с такой же легкостью, как и в бромферроцене. В 1,1′-бром(карбометокси)ферроцене [16, 17] обмен происходит труднее, а в 1,1′-бром(ацетил)ферроцене [3, 17, 18] — значительно труднее, чем в бромферроцене [3]. Цимантренильный заместитель также затрудняет обмен брома [19]. Карбокси- [16] и $B(OH)_2$-группы [20] в отличие от других электроноакцепторных заместителей облегчают нуклеофильную замену галогена. 1,1′-Бромферроценкарбоновая кислота реагирует с ацетатом меди так же, как и бромферроцен. Предполагают [16], что в первоначально образующейся медной соли 1,1′-бромферроценкарбоновой или 1,1′-бромферроценборной кислоты осуществляется координационная связь Cu—Br, что способствует поляризации связи C—B- и более легкому обмену брома. Осуществлен обмен брома на CN-группу в 1,1′-бром(триметилсилил)ферроцене [21], а также в 1,2-бром(α-пиридил)-ферроцене [22] и в 1,2-бром(диметиламинометил)ферроцене [23].

Из бромферроцена получены магнийбромферроцен, Fc—MgBr [24], азид, $Fc\text{—}N_3$ [4], ферроценилсульфоны, $Fc\text{—}SO_2R$ [25], феноксиферроцен, Fc—OPh [26], ферроценилариламины, Fc—NH—Ar [27], и другие соединения [6, 28—30]. Осуществлен обмен галогена на различные группы и в других галогенферроценах как с донорными, так и с акцепторными заместителями, например в 1,2-галогенметил- [31, 32], 1,2-хлор(α-пиридил)- [33], 1,1′-галоген(алкил)ферроценах [9, 32] и в других [29, 34]. Установлено, что в гетероаннулярнозамещенных хлорферроценах легкость обмена хлора уменьшается в ряду заместителей Et > H > Cl > MeCO [9]. Галогенферроцены в условиях реакции Ульмана превращаются в ди-, полиферроцены и ферроценилены (см. гл. 13, раздел 1).

Иодферроцен при нагревании с медью или магнием в среде эфира или спирта образует ферроцен [8]. Эта реакция носит гомолитический харак-

тер [35]. Бромферроцен в присутствии перхлората *тетракис*-(ацетонитрил)-меди, $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$, образует диферроценил, а из иодферроцена в присутствии этой же соли и трифенилфосфина получен перхлорат ферроценилтрифенилфосфония [30]. Галогенферроцены были использованы для синтеза цимантренилферроцена (см. гл. 13, раздел II). Иод- и 1,1'-дииодферроцены реагируют с ацетиленидами меди с образованием соответствующих ферроценилацетиленов, а с олефинами в присутствии солей палладия дают непредельные соединения ферроценового ряда [36, 37]

$$\text{Fc—J} + \text{Fc—C}\equiv\text{C—Cu} \longrightarrow \text{Fc—C}\equiv\text{C—Fc}.$$

Из медной соли 1-этинил-1'-иодферроцена при кипячении получен [2,2]ферроценофан-1,13-диин [34].

Изучено взаимодействие галогенферроценов с литий- и магнийорганическими соединениями [6, 15, 38]. Из бромферроцена и соответствующих магнийорганических соединений получены арилферроцены и ферроценилгетероциклы [6]. Реакция иод- и 1,1'-дииодферроценов с фенилмагнийиодидом приводит к фенил- и 1,1'-дифенилферроценам соответственно [38]. Арилферроцены получены также при взаимодействии галогенферроценов с тетраарилборатами [4, 20]. Хлор- и 1,2-хлорметилферроцены при взаимодействии с бутиллитием дают сложную смесь продуктов [15, 23, 31]. Из бром-, иод-, 1,1'-дибром- и 1,1'-дииодферроценов при действии бутиллития при низких температурах образуются соответствующие литиевые производные ферроцена [39, 40]. Эта реакция используется в препаративных целях для получения чистых моно- и дилитийферроценов. Галогенферроцены с медь- и сереброорганическими производными ферроценового ряда образуют диферроценилы (см. гл. 14).

В ди-(2-иодферроценил)ртути под действием избытка бутиллития происходит замена на литий как атома иода, так и ртути [41]:

Из перхлорферроцена при взаимодействии с бутиллитием образуется 1,1'-дилитийоктахлорферроцен [42, 43].

$$(C_5Cl_5)_2Fe \xrightarrow{BuLi} (C_5Cl_4Li)_2Fe \xrightarrow{J_2} (C_5Cl_4J)_2Fe.$$

При действии на перхлорферроцен алкоголятов натрия происходит замена от одного до четырех атомов хлора на алкоксильные группы [43].

$$(C_5Cl_5)_2Fe \xrightarrow[MeOH]{MeONa} C_5Cl_5FeC_5Cl_4OMe + (C_5Cl_4OMe)_2Fe.$$

В 2-хлорметилферроцене при действии натрия в толуоле происходит замена хлора на водород [44].

При фотолизе иодферроцена в циклогексане или толуоле образуются ферроценильные радикалы, которые взаимодействуют с растворителем [45]. Изучен отрыв иода от иодферроцена при действии генерированных в реакционной смеси фенильных радикалов [46].

Реакции электрофильного замещения галогена на протон в галогенферроценах описаны в гл. 3, разделе I. О свойствах α-галогенферроценилметильных соединений, $Fc{-}CH_2Hal$, см. гл. 12, раздел I.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 1030.
2. *Nesmejanow A. N., Sasonowa W. A., Drosd V. N.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2717.
3. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 102.
4. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Там же, 1964, т. 154, с. 158.
5. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* — Там же, 1963, т. 150, с. 321.
6. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Там же, 1965, т. 165, с. 575.
7. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — Там же, 1955, т. 100, с. 1099.
8. *Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — Там же, 1960, т. 132, с. 1093.
9. *Sato M., Ito T., Motoyma I.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 1976; *Sato M., Motojama I., Hata K.* — Ibid., 1970, vol. 43, p. 2213.
10. *McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1847.
11. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1959, т. 129, с. 1060.
12. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С.* — Там же, 1967, т. 176, с. 598.
13. *Roling P. V., Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 729.
14. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Клименко Л. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, р. 735.
15. *Huffmann J. W., Keith L. N., Asbury R. L.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1600; *Sato M., Lam J. R., Motojama I.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 808; Pat. 3064026 (USA), 1962; Organometallic Compounds, 1963, vol. 3, p. 337.
16. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 45.
17. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* и др. — Там же, 1963, с. 667.
18. *Goldberg S. I., Matteson R. L.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 323.
19. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., Бородина Л. С.* — ДАН СССР, 1972, т. 207, с. 617.
20. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Блинова В. А., Седова Н. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2583.
21. *Marr G., White T. M.* — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 1789.
22. *Kovar R. F., Rausch M. D.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
23. *Slocum D. W., Koonsvitsky B. P., Ernst C. R.* — Ibid., 1972, vol. 38, p. 125.
24. *Shechter H., Helling J. F.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1034.
25. *Дрозд В. Н., Сазонова В. А., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 591.
26. *Нефедов В. А., Нефедова М. Н.* — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 122.
27. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* — ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 922.
28. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* — Там же, 1965, т. 161, с. 1085.
29. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н.* и др. — Там же, 1973, т. 213, с. 1099.
30. *Sato M., Motoyma I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 812.
31. *Huffman J. W., Cope J. F.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
32. *Sato M., Koga M., Motoyma I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 1142.
33. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е.* — ДАН СССР, 1970, т. 194, с. 1332.
34. *Rosenblum M., Brawn N. M., Clappenelli D., Tancrede J.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 469.
35. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 47.
36. *Rausch M. D., Siegel A., Klemann L. P.* — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 2703.
37. *Rausch M. D., Siegel A.* — Ibid., 1969, vol. 34, p. 1974; *Kasahara A., Izumi T., Maemura M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1021.
38. *Нефедов В. А.* — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 1954.
39. *Popp F. D., Moynahan E. B.* — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 454.
40. *Hedberg F. L., Rosenberg H.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 4011.
41. *Roling P. V., Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1420.
42. *Hedberg F. L., Rosenberg H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 3239.
43. *Hedberg F. L., Rosenberg H.* — Ibid., 1973, vol. 95, p. 870.
44. *Slocum D. W., Marchal K. L., Jones W. E.* — Chem. Communs, 1974, p. 967.
45. *Sato T., Shimada S., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 2731.
46. *Danen W. C., Saunders D. G., Rose K. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1973' vol. 95, p. 1612.

Глава 10

КИСЛОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Кислородные производные в ферроценовом ряду столь же разнообразны, как и в бензольном. Литература по их синтезу и превращениям обширна. Свойства окси- (Fc—OH), карбонильных (Fc—COR) и карбоксильных (Fc—COOH) производных ферроцена близки к свойствам соответствующих производных бензольного ряда. Гетероаннулярные диокси- $[Fe(C_5H_4OH)_2]$, дикарбонильные $[Fe(C_5H_4COR)_2]$ и дикарбоксильные $[Fe(C_5H_4COOH)_2]$ соединения ферроценового ряда также исследованы. Получены разнообразные кислородные производные ферроценов, содержащие другие заместители в циклопентадиенильных кольцах, очень многочисленны спирты, альдегиды и кетоны ферроценового ряда, в которых функциональная группа не связана с циклопентадиенильным кольцом, а находится в заместителе.

Ниже описаны основные методы синтеза и наиболее важные свойства спиртов, альдегидов, кетонов и кислот ферроценового ряда.

I. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА [1]

Карбонильные соединения ферроценового ряда можно условно подразделить на две группы: альдегиды и кетоны, в которых карбонильная группа непосредственно связана с циклопентадиенильным кольцом, и такие соединения, в которых C=O-группа удалена от циклопентадиенильного кольца.

Те и другие соединения в высшей степени похожи на их органические аналоги как по методам получения, так и по свойствам. Основные методы синтеза карбонильных соединений с C=O-группой, непосредственно связанной с циклопентадиенильным кольцом, — это формилирование и ацилирование. Соединения, содержащие удаленную от циклопентадиенильного кольца карбонильную группу, получаются либо конденсацией с альдегидами или кетонами, либо превращениями уже имеющихся функциональных групп.

Ферроценильные альдегиды и кетоны дают функциональные производные по C=O-группе, восстанавливаются до спиртов и алкильных производных, реагируют с литий- и магнийорганическими соединениями и вступают в другие реакции, характерные для карбонильных соединений. Некоторые реакции с магнийорганическими соединениями протекают аномально, что связывают со спецификой α-ферроценилкарбениевых ионов.

Благодаря широкому набору реакций, в которые вступают карбонильные соединения ферроценового ряда, эти альдегиды и кетоны являются ценным, можно сказать, ключевым материалом для синтеза других ферроценильных производных, недоступных или трудно доступных иными путями. Это в первую очередь алкильные, алкенильные и алкинильные производные ферроцена, спирты и кислоты. Многие ферроценофаны также получаются из карбонильных соединений.

Ниже изложены имеющиеся в настоящее время данные по карбонильным соединениям ферроценового ряда. Материал расположен в следующей последовательности: вначале рассмотрены ферроценильные альдегиды, а затем —

---

[1] Этот раздел написан кандидатом химических наук В. П. Дядченко.

кетоны. Изложению свойств этих соединений предшествует рассмотрение методов их синтеза. Материал, касающийся методов синтеза, систематизирован по типам реакций, приводящим к карбонильным соединениям. В разделах, посвященных реакциям альдегидов и кетонов, рассмотрены лишь наиболее типичные примеры или такие реакции, которые протекают аномально. На работы, посвященные восстановлению до спиртов, образованию функциональных производных, различным конденсациям и некоторым другим реакциям, протекающим по общеизвестным схемам, приведены лишь ссылки.

А. АЛЬДЕГИДЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

а. Получение альдегидов

Альдегиды, в которых СНО-группа связана с Ср-кольцом, получают формилированием ферроценов (см. гл. 3, раздел II) или окислением заместителей (Me, CH_2OH, CH_2NMe_2 и др.) в соответствующих производных ферроцена до альдегидов.

Окисление замещенных ферроценов с целью получения альдегидов проводят обычно активной двуокисью марганца в хлороформе или дихлорэтане при 20—84° С. Для синтеза ферроценилальдегида этот метод не имеет препаративного значения. Ферроценилальдегид получают формилированием ферроцена по Вильсмейеру. Окисление используют для синтеза ферроценилальдегидов, имеющих различные заместители (табл. 1). Окислением

Таблица 1. Ферроценилальдегиды, полученные окислением производных ферроцена

$RC_5H_4FeC_5H_3(R')CH_2X + MnO_2 \rightarrow RC_5H_4FeC_5H_3(R')CHO$

R	R′	X	Выход альдегида, %	Литература
H	H	OH	—	[27]
	2-Me	OH	93	[28]
	3-Me	OH	—	[29, 30]
	Смесь изомеров *	OH	99	[31]
	2-Et	OH	53	[28]
	2-CH_2OH	OH	50	[9]
	2-CPh_2OH	OH	75	[32]
	2-CPh(Fc)OH	OH	50	[32]
	2-PPh_2	OH	33	[33]
	2-P(O)Ph_2	OH	35	[33]
	H	CD_2OH	65	[1]
	H	NMe_2	53	[6]
	2-[1,2-(Me_2NCH_2)C_5H_3—FeCp]	NMe_2	26—32	[6]
Me	H	H	15	[2, 3]
Смесь изомеров **	Смесь изомеров **	NMe_2	13	[6]
CH_2NMe_2	H	NMe_2	19	[6]
1,2-(Me)C_5H_3FeCp	H	NMe_2	12	[6]

* В реакцию вводилась смесь 2-Me- и 3-Me-изомеров. ** В реакцию вводилась смесь 2-Me-, 3-Me- и 1-Me-изомеров.

дейтерированного ферроценилкарбинола получен дейтерированный ферроценилальдегид [1].

$$Fc—CD_2OH \xrightarrow[CHCl_3]{MnO_2} Fc—CDO.$$

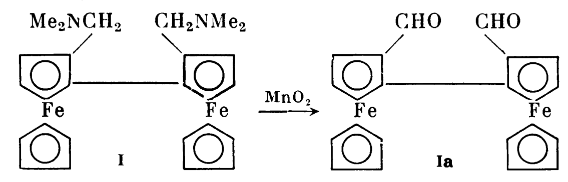
Описаны окисление двуокисью марганца до ферроценилальдегида метилферроцена [2, 3] и 1,2-диферроценилэтилена Fc—CH=CH—Fc [4] и озонолиз винилферроцена [5].

В качестве окислителей могут использоваться эфиры хромовой кислоты $(R_3SiO)_2CrO_2$. Так, ферроценилальдегид получен с выходом 78% из ферроценилкарбинола при действии $(Ph_3SiO)_2CrO_2$ [5a].

При окислении 1,1'-диметилферроцена с небольшим выходом получен гетероаннулярный метилферроценилальдегид [2, 3].

$$MeC_5H_4FeC_5H_4Me \xrightarrow{MnO_2} MeC_5H_4FeC_5H_4CHO.$$

При окислении стереоизомерных диметиламинометильных производных диферроценила (I) образуются соответствующие стереоизомерные альдегиды (Ia) [6]:



Отмечено, что при хроматографировании I на окиси алюминия в небольшой степени происходит окисление одной CH_2NMe_2-группы в альдегидную [6].

Гетеро- и гомоаннулярные ферроцендиальдегиды получены окислением спиртов. Так, при окислении 1,1'-*бис*-(оксиметил)ферроцена с высоким выходом образуется диальдегид II [7—10].

$$Fe(C_5H_4CH_2OH)_2 \xrightarrow{MnO_2} \underset{II}{Fe(C_5H_4CHO)_2}.$$

Аналогично из 1,2-*бис*-(оксиметил)ферроцена получен гомоаннулярный диальдегид $C_5H_5FeC_5H_3(CHO)_2$-1,2 [9—11].

1,1'-Диформилферроцен с хорошим выходом получается также при восстановлении хлорангидрида 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты [12].

Альдегиды ферроценового ряда, в которых CHO-группа не связана с Cp-кольцом, получены окислением соответствующих спиртов [13—16], конденсацией ацилферроценов с альдегидами [17] и илидами серы [18, 19], реакцией с магнийорганическими соединениями, полученными из метоксиацетилена и метоксибутенина [13].

При формилировании винил- и этинилферроцена получаются α,β-непредельные альдегиды [20].

$$Fc{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[POCl_3]{PhMeNCHO} Fc{-}CH{=}CH{-}CHO,$$

$$Fc{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[POCl_3]{PhMeNCHO} Fc{-}C{\equiv}CCHO + Fc{-}CCl{=}CHCHO.$$

Ферроценилакролеины образуются с высоким выходом при действии смеси диметилформамида с $POCl_3$ на ацилферроцены [20—25], например:

$$Fc{-}COCH_2R \xrightarrow{DMF,\ POCl_3} Fc{-}CCl{=}CR{-}CHO. \qquad R = Me,\ Ph,\ CH_2Fc,\ \text{2-тиенил}.$$

Альдегиды, содержащие удаленную от Cp-кольца CHO-группу, получены также при действии спиртов аллильного типа или акролеина на ртутные производные ферроцена в присутствии Li_2PdCl_4 [26].

$$Fc{-}HgCl + CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{Li_2PdCl_4} \underset{45\%}{Fc{-}CH{=}CHCHO},$$

$$Fc{-}HgCl + CH_2{=}CMeCH_2OH \xrightarrow{Li_2PdCl_4} Fc{-}CH_2CMeHCHO, \quad 34\%$$

$$Fe(C_5H_4HgCl)_2 + CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{Li_2PdCl_4} Fe(C_5H_4CH{=}CHCHO)_2. \quad 22\%$$

б. Реакции альдегидов

Большинство реакций альдегидов ферроценового ряда типичны для ароматических альдегидов.

Ферроценилальдегид — довольно сильное основание. Он растворяется в водных кислотах, а при обработке сухим HCl в эфире образует гидрохлорид Fc—CHO·HCl [34].

Получены оксимы [7, 11, 13, 31, 32, 34—38], алкил- и арилгидразоны [13, 35], ментгидразоны [40], семикарбазоны [29, 35, 38—40], тиосемикарбазоны [39, 41] и азины [13, 35, 42, 43] ферроценилальдегидов.

При взаимодействии Fc—CHO и гидразина с высоким выходом образуется азин [35, 42, 43]:

$$Fc{-}CHO + N_2H_4 \xrightarrow{EtOH} Fc{-}CH{=}N{-}N{=}CH{-}Fc.$$

Гидразон при этом не получается даже при эквимольном соотношении реагентов или двойном избытке гидразина [43]. Нагревание азина ферроценилальдегида в декалине в присутствии меди приводит к 1,2-диферроценилэтилену [42].

Гидразон β-этокси-β-ферроценилакролеина сразу же претерпевает циклизацию [20].

$$Fc{-}C(OEt){=}CH{-}CHO + N_2H_4 \xrightarrow{EtOH} \text{Fc-пиразол (N—NH)}$$

Из оксима ферроценилальдегида получен ферроценилцианид [34, 44]. Конденсацией ферроценилальдегида с первичными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими аминами получены шиффовы основания. Аналогично реагирует ферроценилальдегид с различными аминокислотами [45]:

$$Fc{-}CHO + RNH_2 \longrightarrow Fc{-}CH{=}NR.$$

R = Me, Et [46, 47], Pr [47], Ph [39, 46—48], α-$C_{10}H_7$ [39], β-$C_{10}H_7$ [39, 47], o-MeC_6H_4, p-$MeOC_6H_4$, p-$C_6H_4N{=}NPh$, 2,4,6-$Me_3C_6H_2$ [49], p-$NH_2C_6H_4$, p-$C_6H_4{-}C_6H_4NH_2$ [50], $Ph_2CH{-}N\langle\ \rangle N{-}$ [51], тиазол-2-ил (—N, S цикл)— [39].

1,1′-Диформилферроцен реагирует с диаминами, давая полимерные продукты [50]. С o-фенилендиамином этот альдегид образует мономерное мостиковое основание Шиффа [7].

При взаимодействии ферроценилальдегида со вторичными аминами в кислой среде образуются иммониевые соли [52, 53]. Такие соли являются промежуточными продуктами при формилировании ферроцена по Вильсмейеру.

$$Fc{-}CHO + MeNHPh \xrightarrow{HClO_4} [Fc{-}CH{=}NPhMe]^+ClO_4^-,$$

$$Fc{-}CHO + Me_2NH \xrightarrow{AlCl_3} [Fc{-}CH{=}NMe_2]^+[HOAlCl_3]^-.$$

Если реакцию ферроценилальдегида проводить в присутствии боргидрида натрия, то образуются (ферроценилметил)амины:

$$Fc—CHO + R—NH_2 + NaBH_4 \xrightarrow{MeOH} Fc—CH_2NHR.$$

$R = Me_2NCH_2CH_2$ [54], Ph [48, 54], C_5H_4N [54].

Аналогично при восстановлении водородом на никеле Ренея продукта присоединения диметиламина к Fc—CHO получен N,N-диметиламинометилферроцен [35].

Альдегиды ферроценового ряда вступают в типичную для карбонильных соединений реакцию образования циангидринов. Так, циангидрин получен при взаимодействии бисульфитного производного ферроценилальдегида с водным раствором NaCN [35] и при действии на Fc—CHO ацетонциангидрина [55]. Если реакция с ацетонциангидрином проводится в присутствии вторичного амина, то образуется нитрил α-амино-β-ферроценилакриловой кислоты [27, 56]. Аналогично протекает эта реакция и с ферроценилакролеином [56]:

$$Fc—CH{=}CH—CHO + HX \xrightarrow{Me_2C(CN)OH} Fc—CH{=}CH—CXH—CN.$$

X = —N(пиперидино), —N(морфолино)O.

При взаимодействии ферроценилальдегида с пропандитиолом-1,3 образуется циклический тиоацеталь [57].

Как и другие карбонильные соединения, ферроценилальдегид реагирует с магний- и литийорганическими соединениями, давая соответствующие спирты (табл. 2). Описана реакция 1,2-диформилферроцена с магнийорганическими соединениями [58]. Дегидратацией образующихся при этом спиртов получены винилферроцены [28, 59]. Таким методом получен, в частности, 2,5-дидейтеровинилферроцен [59]:

Таблица 2. Карбинолы, полученные из ферроценилальдегида
Fc—CHO + RMgX (или RLi) → Fc—CH(R)OH

RMgX	Карбинол	Выход, %	Литература
MeMgJ	Fc—CH(Me)OH	89	[27]
EtMgBr	Fc—CH(Et)OH	89	[60]
$CH_2{=}CHCH_2MgBr$	$Fc—CH(CH_2{=}CHCH_2)OH$	—	[61]
$PhCH_2MgBr$	$Fc—CH(PhCH_2)OH$	80	[62]
C_6F_5MgCl	$Fc—CH(C_6F_5)OH$	98	[63]
$EtOOCCMe_2Br$, Mg/Hg	$Fc—CH(CMe_2COOEt)OH$	93	[64]
$Me_3Si(CH_2)_3MgCl$	$Fc—CH[(CH_2)_3SiMe_3]OH$	—	[65]
$Me_2NC_6H_4Li$-*p*	$Fc—CH(C_6H_4NMe_2$-*p*$)OH$	89	[66]
FcLi	Fc—CH(Fc)OH	70	[67]

(2,5-D₂-1-CHO-ферроцен) $\xrightarrow[2.\ AlCl_3]{1.\ MeMgJ}$ (2,5-D₂-1-$CH{=}CH_2$-ферроцен)

Взаимодействие Fc—CHO с метилмагнийиодидом в среде эфир—бензол приводит к олефину [68].

$$Fc—CHO + MeMgJ \longrightarrow Fc—CH{=}CH—CHMe—Fc.$$

В то же время эта реакция, проводимая в эфире, дает метил(ферроценил)карбинол, Fc—CH(Me)OH, — продукт обычного присоединения магнийорга-

нического соединения по связи C=O [27]. Аномальное течение реакции с MeMgJ в присутствии бензола объясняют [68] промежуточным образованием ферроценилкарбениевого иона III и его последующими превращениями:

$$\text{Fc—CHO} + \text{MeMgJ} \longrightarrow \text{Fc—C(OMgJ)HMe} \xrightarrow[-\text{OMgJ}^-]{} \underset{\text{III}}{\text{Fc—}\overset{+}{\text{C}}\text{HMe}} \xrightarrow[-\text{H}^+]{}$$

$$\longrightarrow \text{Fc—CH=CH}_2 \xrightarrow[-\text{H}^+]{\text{Fc—}\overset{+}{\text{C}}\text{HMe}} \text{Fc—CH=CH—CMeH—Fc.}$$

Взаимодействие хиральных ферроценилальдегидов, содержащих заместители Me, CH_2OH и CH_2NMe_2 в положении 2, с ахиральными магнийорганическими соединениями происходит стереоспецифично. Такой результат объясняют [69] координацией атома Mg по кислороду или азоту или (в случае метильного производного) стерическими факторами.

Исследованы реакции конденсации ферроценилальдегидов с карбонильными соединениями [7, 9, 10, 17, 27, 29, 39, 70—77], нитрилами [35, 50, 54, 78], ацетиленами [14, 60, 79, 80], галоформами [81, 82], сложными эфирами [27, 70], карбоновыми кислотами [13, 30, 64], солями алкилфосфония [50] и другими C—H-кислотами [49, 73, 83—87].

Конденсацией ферроценилальдегида [7, 74, 88] и 1,1'-диформилферроцена [8] с циклопентадиеном получены фульвены:

$$\text{Fc—CHO} + \text{C}_5\text{H}_6 \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{EtONa}} \underset{98\%}{\text{Fc—CH=C}_5\text{H}_4},$$

$$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{—CHO})_2 + \text{C}_5\text{H}_6 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{—CH=C}_5\text{H}_4)_2$$

Для 1'- и 2-ацетилферроценилальдегидов проведена реакция, приводящая к сшиванию двух молекул исходного соединения [77].

При взаимодействии Fc—CHO с N,N-диметиланилином образуется ферроценильный аналог трифенилметанового красителя [89].

Замещенный β-хлор-β-ферроценилакролеин IV под действием $POCl_3$ в диметилформамиде претерпевает внутримолекулярную циклизацию, давая мостиковый ферроцен [21, 22, 90].

$$\underset{\text{IV}}{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{—C(Cl)=CHCHO})(\text{C}_5\text{H}_4\text{—C(Cl)=CH}_2)} \xrightarrow[\text{2. MeCOONa}]{\text{1. POCl}_3\text{; DMFA}} \underset{57\%}{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{—C(Cl)=CH—CH=CH—C(=O)—C}_5\text{H}_4]}$$

Ферроценилальдегид вступает в реакцию с ферроценом в присутствии хлорной кислоты. При этом образуется перхлорат диферроценилкарбения, разлагающийся в гидроксилсодержащих растворителях и при нагревании [53]. Для него обсуждается следующее строение:

$$\left[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{—}\overset{+}{\text{C}}\text{H—Fc}) \longleftrightarrow \text{Fe}^+(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{=CH—Fc})\right]\text{ClO}_4^-.$$

При действии на эту соль водного раствора Na_2CO_3 получается диферроценилкарбинол, Fc_2CHOH [53].

Реакцией ферроценилальдегидов с илидами фосфора получены разнообразные ферроценильные производные моно- и полиолефинов [7, 13, 17,

19, 85, 91, 92]. К аналогичным соединениям приводят и реакции с натриевыми производными типа $(RO)_2P(O)—CH(Na)—R'$ [17, 74, 93].

Ферроценовые производные моно- и полиолефинов образуются также при взаимодействии ферроценилальдегидов с производными ацетилена [13], в частности с метоксибутенином:

$$Fc—CHO \xrightarrow[2.\ LiAlH_4]{1.\ EtMgBr;\ HC\equiv CCH=CHOMe} Fc—(CH=CH)_2—CHO.$$

Изучены реакции Fc—CHO с илидами серы, приводящие к наращиванию углеводородного скелета [18].

При обработке β-хлор-β-ферроценилакролеинов основаниями образуются ферроценилацетилены, которые выделены в чистом состоянии через их медные производные [20, 21, 23—25].

В отличие от этих реакций при действии едкого кали в диоксане на Fc—CCl=CHCHO получена смесь альдегидоспирта и альдегида с кумулированными двойными связями [94].

Ферроценилальдегид долгое время не удавалось окислить до карбоновой кислоты. Слабые окислители не действовали на Fc—CHO, а сильные (кипячение с раствором $KMnO_4$) приводили к разрушению ферроценовой системы [35, 95]. Позже было найдено, что Ag_2O окисляет Fc—CHO до кислоты в ТГФ с выходом 16% [96]. Основная масса альдегида при этом возвращалась неизмененной. Провести окисление с хорошим выходом (до 70%) удалось, применив другой окисел серебра — AgO [96].

$$Fc—CHO + AgO \xrightarrow[20^\circ C]{THF} Fc—COOH.$$

При окислении ферроценилальдегида двуокисью марганца в присутствии KCN получен карбометоксиферроцен [96]:

$$Fc—CHO + MnO_2 + KCN \xrightarrow[MeCOOH]{MeOH} Fc—COOMe.$$

Аналогичные реакции осуществлены для смеси 2- и 3-(метил)ферроценилальдегидов [96].

Восстановление ферроценилальдегидов до карбинолов происходит под действием $LiAlH_4$ и $NaBH_4$ [35, 38, 97], например:

$$(\text{CHO},\ J)C_5H_3FeC_5H_5 + NaBH_4 \xrightarrow{MeOH} (\text{CH}_2\text{OH},\ J)C_5H_3FeC_5H_5$$

Карбинолы получены также при восстановлении ферроценилальдегидов трифенилоловогидридом в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила [98] или при освещении УФ-светом [99], а также этанолом в присутствии серебра [32].

$$(\text{CHO},\ CPh_2OH)C_5H_3FeC_5H_5 + EtOH \xrightarrow[KOH;\ H_2O]{Ag} (\text{CH}_2\text{OH},\ CPh_2OH)C_5H_3FeC_5H_5$$

В присутствии хлористого ацетила гидрид трифенилолова восстанавливает Fc—CHO до метилферроцена [100]. Метилферроцен образуется с количественным выходом при действии на ферроценилальдегид алюмогидрида лития в присутствии $AlCl_3$ [101]. Это наиболее удобный метод получения метилферроцена, поскольку алкилирование ферроцена приводит к смеси

полиалкилферроценов. Аналогичные реакции восстановления осуществлены и для 2-метил- [102] и 1′-ацетилферроценилальдегидов [103].

При восстановлении Fc—CHO по Клемменсену выход метилферроцена составляет 66% [7]. Эта реакция проведена также для трех изомерных фенилферроценилальдегидов [104].

При восстановлении ферроценилальдегида под действием Ph_2PONa получен 1,2-диферроценилэтилен [105].

Эфир $(Fc—CH_2)_2O$ получается при восстановлении Fc—CHO водородом на никеле Ренея [35].

Б. КЕТОНЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

а. Получение кетонов

Основной метод синтеза кетонов ферроценового ряда — ацилирование ферроцена и его производных кислотами, ангидридами и хлорангидридами кислот. Эти реакции подробно рассмотрены в главе 3. Таким путем получены, например, ацетилферроцен [106—108], диферроценилкетон [109], ферроценилрутеноценилкетон [109, 110], цимантреноил- и 1,1′-дицимантреноилферроцен [111, 112], а также ферроценофандион (V) [113].

$$\text{Ru(C}_5\text{H}_5)_2 + \text{FcCOCl} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{AlCl_3} \text{C}_5\text{H}_5\text{RuC}_5\text{H}_4\text{—CO—Fc} \quad 45\%$$

$$\text{Fc—CO—C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—COCl} \xrightarrow{AlCl_3} \text{V}, \ 30\%$$

Ацилированием получен также кобальтсодержащий кластер VI, который можно рассматривать как замещенный ацетилферроцен [114, 115].

$$\text{Fc—H} \xrightarrow{[(CO)_9Co_3CCO]^+ PF_6^-} \text{Fc—C(=O)—C[Co(CO)_3]_3}$$

VI, 31 - 41%

Другой классический метод синтеза кетонов — окисление вторичных спиртов — также применялся для получения ферроценилкетонов. Окисление проводят при нагревании с активной двуокисью марганца в углеводородах или их хлорпроизводных [14, 28, 38, 63, 67, 116—120], например:

$$Fc_2CHOH \xrightarrow[CHCl_3]{MnO_2} Fc_2CO, \ 90\%.$$

Описано окисление спиртов Fc—CH(OH)—R, где R=Me, $C_{15}H_{31}$, Ph, $PhCH_2$, CH_2CH_2Ph, *p*-C_6H_4Me, CH_2Cl, $CHCl_2$, CCl_3 эфирами хромовой кислоты с образованием соответствующих ферроценильных кетонов [5а].

Кетоны образуются также при окислении алкилферроценов двуокисью марганца, хромовым ангидридом или двуокисью селена [2, 8, 113, 121—125].

$$Fc_2CH_2 \xrightarrow[CHCl_3]{MnO_2} Fc_2CO, \ 72\% \ [2]$$

$$\text{[Fe–CH}_2\text{–Fe, –CH}_2\text{–]} \xrightarrow[CHCl_3]{MnO_2} \text{[–CH}_2\text{–, –CO–]}\ 80\%\ [8]$$

$$\text{[Fe–CH}_2\text{–Fe, –CH}_2\text{–]} \xrightarrow[C_6H_6]{MnO_2} \text{[–CO–, –CO–]}\ 89\%\ [8]$$

Однако эти реакции имеют ограниченное применение, поскольку алкилферроцены получаются, как правило, восстановлением соответствующих кетонов. Препаративное значение этот метод имеет лишь для синтеза α-дикетонов [2, 4, 118, 126, 127]:

$$Fc{-}COCH_2{-}Fc \xrightarrow[CHCl_3]{MnO_2} Fc{-}COCO{-}Fc.\quad 86\%\ [2]$$

Ферроценилацетон окисляется до α-дикетона даже при контакте с воздухом [128]. При этом происходит сильное разложение реакционной смеси.

1-Ферроценилциклогексен окисляется до 2-ферроценилциклогексанона при действии иода в уксусной кислоте [129]:

$$Fc{-}C_6H_9 \xrightarrow[MeCOOH]{J_2} Fc{-}C_6H_9{=}O\quad 21\%\ [129]$$

Описаны озонолиз α,α-ферроценилфенилэтилена [5] и окисление α,α-ферроценилфенил-β-метилэтилена на окиси алюминия [129], приводящие к бензоилферроцену.

При действии на спирт аллильного типа VII $Fe_2(CO)_9$ наряду с бутадиеновым комплексом железа получается кетон [130, 131]:

$$\underset{VII}{Fc{-}CH{=}CHCH(OH)Me} \xrightarrow[CuSO_4\cdot 5H_2O]{Fe_2(CO)_9} \underset{46\%}{Fc{-}CH_2CH_2C(O)Me} + \underset{10\%}{Fc{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2\cdot Fe(CO)_3}$$

Ферроценилацетилены присоединяют воду в кислой среде, давая ферроценилалкилкетоны [132—134]. Описано также присоединение воды к ферроценилацетилену в присутствии ионов Hg^{2+} [135].

$$Fc{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{CF_3COOH} Fc{-}COCH_3,$$

$$Fc{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[MeOH-H_2O]{Hg^{2+},\ H^+} Fc{-}COCH_3.\quad 70\%$$

Ферроценилкетоны получены также из ферроценилолефинов [21, 136, 137], из литиевых и ртутных производных ферроцена. Так, ферроцениллитий реагирует с ароматическими альдегидами, давая ферроцениларилкетоны [138]. При этом используется эквимольное количество альдегида либо трехкратный избыток его. В этой реакции параллельно образуется ферроцен. Продукт присоединения Fc—Li к альдегиду — ферроценилфенилкарбинол — получен с небольшим выходом лишь в реакции ферроцениллития с бензальдегидом:

$$Fc{-}Li + ArCHO \xrightarrow[12\ час.]{THF} Fc{-}C(O)Ar + FcH.$$

$$Ar = Ph,\ p\text{-}MeC_6H_4,\ p\text{-}MeOC_6H_4,\ p\text{-}ClC_6H_4,\ Fc.$$

Вероятно, образующийся на первой стадии реакции п родукт присоединени ферроцениллития к ArCHO — алкоксид лития — восстанавливает альдегид, а сам окисляется до кетона [138], так же как это происходит в реакции Меервейна—Понндорфа.

К кетонам приводят также реакции литиевых производных ферроцена с хлорангидридами кислот [139] и нитрилами [33, 69, 140]. Эти методы удобны для получения кетонов, имеющих другие заместители в ферроценовом ядре, так как литирование в отличие от ацилирования можно провести с высокой степенью направленности.

$$\text{Ph}_2\text{P}, \text{CH}_2\text{NMe}_2, \text{Li-ферроцен} \xrightarrow{\text{PhCN}} \text{Ph}_2\text{P}, \text{CH}_2\text{NMe}_2, \text{COPh-ферроцен}$$

При взаимодействии Fc—Li с $MeCOCH{=}CHNMe_2$ получен с низким выходом (β-ферроценилвинил)метилкетон [141].

Ферроценилмеркурхлорид и *бис*-(хлормеркур)ферроцен реагируют со спиртами аллильного типа и эфирами енолов в присутствии Li_2PdCl_4. При этом образуются кетоны, в которых C=O-группа удалена от ферроценового ядра [26].

$$\text{Fc—HgCl} + \text{CH}_2\text{=CH—C(Me)HOH} \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{Li}_2\text{PdCl}_4} \text{Fc—CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}, \quad 31\%$$

$$\text{Fc—HgCl} + \text{CH}_2\text{=C(OCOMe)—CH}_3 \xrightarrow[\text{MeCN}]{\text{Li}_2\text{PdCl}_4} \text{Fc—CH}_2\text{COMe}.$$

Полагают [26], что реакция протекает через промежуточно образующиеся палладийорганические соединения.

Взаимодействие ртутьорганических соединений с окисью углерода в присутствии Li_2PdCl_4 приводит к диферроценилкетонам [142].

$$\text{Fc—HgCl} + \text{Li}_2\text{PdCl}_4 + \text{CO} \xrightarrow[50^\circ\ \text{C};\ 50\ атм]{\text{MeOH}} \text{Fc}_2\text{CO}, \quad 31{,}5\%$$

$$\text{Fe(C}_5\text{H}_4\text{HgCl)}_2 + 2\text{Li}_2\text{PdCl}_4 + \text{CO} \xrightarrow[70^\circ\ \text{C};\ 50\ атм]{\text{MeOH}} [\text{Fe(C}_5\text{H}_4)_2\text{—CO—}]_2\ (\text{—CO—}\ \text{мостики}), \quad 29\%$$

При этом наряду с кетоном образуется значительное количество диферроценила и эфира ферроценкарбоновой кислоты.

Реакция алкильных производных лития с солями ферроценилкарбоновых кислот также приводит к ферроценилкетонам [69].

$$\text{R, COOLi-ферроцен} \xrightarrow[2.\ \text{H}_2\text{O}]{1.\ \text{R'Li}} \text{R, COR'-ферроцен}$$

R = Me, CH_2NMe_2; R′ = Me, Et.

Ферроценильные производные этиленгликоля, как и их органические аналоги, в кислой среде претерпевают пинаколиновую перегруппировку [118, 143]. При этом происходит миграция как фенила, так и ферроценила и образуются кетоны с третичными радикалами.

$$\text{Fc—C(Ph)(OH)—C(Ph)(OH)—Fc} \xrightarrow[C_6H_6]{HCl} \text{Fc—C(Ph)(Fc)—COPh} + \text{Ph—C(Ph)(Fc)—COFc}$$

18% 3%

Кремнийсодержащий кетон получен из циклического тиокеталя ферроценилальдегида в несколько стадий [57].

$$\text{Fc—CH}\langle S_2C_3H_6\rangle \xrightarrow[-20^\circ C]{BuLi} \text{Fc—C(Li)}\langle S_2C_3H_6\rangle \xrightarrow[-20^\circ C]{Me_3SiCl}$$

$$\longrightarrow \text{Fc—C(SiMe}_3)\langle S_2C_3H_6\rangle \xrightarrow[CdCl_2]{HgCl_2} \text{Fc—C(=O)—SiMe}_3$$

79% 73%

Взаимодействие литиевых производных 1-винил- и 1-изопропенилкарбонов с Fc—COCl приводит к ферроценилкарборанильным кетонам [144].

Из ω-галогенкетонов получены серосодержащие производные: сульфиды и (после окисления) сульфоксиды [145].

$$\text{Fc—CO—(CH}_2)_n\text{—Cl} \xrightarrow{RSH} \text{Fc—CO—(CH}_2)_n\text{—SR} \xrightarrow{RCOOH} \text{Fc—CO—(CH}_2)_n\text{—S(}\rightarrow\text{O)—R} \quad \sim 10\%$$

$n = 1 \div 5$; R = Ph, *i*-Pr, Et, *p*-ClC_6H_4, 2-тиенил.

ω-Хлорацетилферроцен реагирует с металлоорганическими анионами с образованием железо- и вольфраморганических производных ацетилферроцена [146, 147]:

$$\text{Fc—COCH}_2\text{Cl} + \text{CpFe(CO)}_2\text{Na} \longrightarrow \text{Fc—COCH}_2\text{Fe(CO)}_2\text{Cp},$$

VIII, 78%

$$\text{Fc—COCH}_2\text{Cl} + \text{CpW(CO)}_3\text{Na} \longrightarrow \text{Fc—COCH}_2\text{W(CO)}_3\text{Cp}.$$

40%

При действии минеральных кислот на кетон VIII происходит протонирование C=O-группы и образуются катионные комплексы.

Ферроценилацетон получен при взаимодействии ферроценилальдегида с илидом серы [18].

$$\text{Fc—CHO} + \text{Me}_2\text{S(}\rightarrow\text{O)=CH}_2 \xrightarrow{DMSO} \text{Fc—CH}_2\text{COMe}.$$

27%

Описано образование кетонов ферроценового ряда из четвертичных аммониевых солей ферроценильных оснований Манниха [148—151].

Диазокетоны образуются при действии диазометана на хлорангидриды кислот [19, 128].

$$\text{Fc—CH}_2\text{COCl} + \text{CH}_2\text{N}_2 \longrightarrow \text{Fc—CH}_2\text{COCHN}_2,$$

50%

$$[\text{тетрагидроинденилферроцен—CH(H)—CH}_2\text{COCl}] + \text{CH}_2\text{N}_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [\text{тетрагидроинденилферроцен—CH(H)—CH}_2\text{COCHN}_2]$$

Из β-(2-оксифенил)винилферроцена получено ферроценовое производное бензопирона [39].

$$Fc{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}OH \xrightarrow{EtOH} \text{(Fc-бензопирон)}$$

α,β-Непредельные ферроценилкетоны (халконы) получаются конденсацией ферроценилальдегидов и кетонов с карбонильными соединениями.

Кетоны — производные диферроценила — получаются по реакции Ульмана [97, 120].

$$(COMe)(J)C_5H_3FeC_5H_5 + Fc{-}J \xrightarrow[130^\circ C]{Cu} (COMe)C_5H_3Fe(C_5H_5){-}C_5H_4FeC_5H_5 \quad 37\%$$

$$BrC_5H_4FeC_5H_4{-}COPh \xrightarrow{Cu} PhCO{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}COPh$$

Конденсацией ацетил- и 1,1′-диацетилферроцена с различными сложными эфирами получены β-дикетоны ферроценового ряда [107, 153—161].

β-Дикетоны образуются также при конденсации эфира ферроценкарбоновой кислоты с ацетоном [152] и при взаимодействии иодметилата диметиламинометилферроцена с ацетилацетонатом натрия [150].

$$Fc{-}COOMe + MeCOMe \xrightarrow{NaNH_2} Fc{-}COCH_2COMe, \quad 32\%$$

$$Fc{-}CH_2NMe_3^+J^- + MeCOCH(Na)COMe \longrightarrow Fc{-}CH_2CH(COMe)_2. \quad 70\%$$

Внутримолекулярной конденсацией 1-ацил-1-карбометоксиферроценов получены дикетоны — производные [3]ферроценофандиона-1,3 [160а].

б. Реакции ферроценилкетонов

Кетоны ферроценового ряда по своим свойствам близки к ароматическим кетонам, независимо от того, связана C=O-группа непосредственно с ферроценильным ядром или удалена от него. Специфика ферроценилкетонов проявляется, пожалуй, лишь в реакциях с литий- и магнийорганическими соединениями (многие из этих реакций протекают аномально) и в довольно высокой основности (см. гл. 12).

Для ферроценилкетонов описаны азотистые функциональные производные, проведены реакции присоединения нуклеофильных реагентов по C=O-группе, восстановление и различные конденсации.

1. Азотистые функциональные производные кетонов

Получены оксимы [4, 36, 149, 162—174], азины [42, 43, 175], гидразоны, алкил- и арилгидразоны [4, 43, 170, 176—187], ментгидразоны [28], семикарбазоны [149] и тиосемикарбазоны [188] ферроценильных кетонов.

Оксимы ферроценилкетонов вступают в перегруппировку Бекмана [163]. В случае арилферроценилкетонов к атому азота мигрирует арильный радикал. Ферроценильная группа остается связанной с атомом углерода. В ходе перегруппировки образуются также иммониевые соли.

$$\text{Fc—CR=NOH} \xrightarrow{\text{PhSO}_2\text{Cl}} \underset{40\text{—}50\%}{\text{Fc—CONHR}} + \text{Fc—CR=NH}_2^+.$$

При R=Alk в этих условиях получается только соль иммония [52]. Использование трихлорацетонитрила в качестве катализатора позволяет получать амиды ферроценилкарбоновой кислоты также из оксимов ферроценилалкилкетонов (выход 62—74%) [163a].

Получены шиффовы основания из кетонов, алифатических [116, 157, 159] и ароматических [48, 118, 157, 159, 189—191] моно- и диаминов. Некоторые диамины, а также гидразин и арилгидразины реагируют с ферроценилкетонами с образованием азотистых гетероциклов [38, 107, 116, 118, 156—158, 160, 171, 175, 178, 191, 195—198].

2. Реакции со спиртами, илидами серы и фосфора

Из ацетил- и 1,1′-диацетилферроцена получены этиленкетали [192, 193].

$$\text{Fc—COMe} \xrightarrow{\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2(\text{OH})} \text{Fc—C(Me)}\langle\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O}\rangle$$

$$\text{Fc—COMe} \xrightarrow{\text{CH}_2\text{—CH(O)—CH}_2\text{Cl}} \text{Fc—C(Me)}\langle\text{O—CH}_2\text{—CH(CH}_2\text{Cl)—O}\rangle$$

Изучены реакции ферроценилкетонов с илидами серы. Так, диметилсульфониййметилид реагирует с образованием альдегида или смеси альдегида с эпоксидом [18]:

$$\text{Fc—COPh} + \text{Me}_2\text{S=CH}_2 \xrightarrow{\text{DMSO—THF}} \underset{72\%}{\text{Fc—CH(Ph)—CHO}},$$

$$\text{Fc—COMe} + \text{Me}_2\text{S=CH}_2 \xrightarrow{\text{DMSO—THF}} \underset{8\%}{\text{Fc—CH(Me)—CHO}} + \underset{40\%}{\text{Fc—CH(Me)—CH(O)CH}_2}.$$

Реакция с димсилнатрием также приводит к альдегиду [19].

$$\text{(кетон, Fe)} + [\text{CH}_3\text{—S(}\rightarrow\text{O)—CH}_2]^- \text{Na}^+ \xrightarrow[65-70°\text{C}]{} \text{(H, —CHO, Fe)}$$

Ферроценилхалконы, так же как и другие α,β-непредельные кетоны, реагируют с диметилсульфоксонийметилидом. При этом образуются ферроценовые производные циклопропана (реакция 1) [194].

Реакцией ферроценилкетонов с илидами фосфора получены ферроценилолефины [92, 194, 199—202].

$$\text{Fc—COCH=C}(R_1)(R_2) + Me_2\overset{O\uparrow}{S}\text{=}CH_2 \xrightarrow{\text{DMSO}} \text{Fc—CO—}\underset{}{\triangleleft}(R_1)(R_2) \quad (1)$$

R_1 = Me, H; R_2 = Me, Ph, *p*-$MeOC_6H_4$, *p*-$NO_2C_6H_4$.

3. Реакции конденсации

Кетоны ферроценового ряда вступают в реакции конденсации с различными карбонильными соединениями [39, 39а, 70, 74—77, 82, 118, 120, 127, 162, 175, 183, 184, 203—218], в том числе с карбонильными соединениями ферроценового ряда [9, 10, 77, 219, 220]. Описаны также реакции конденсации с нитрилами [50, 78, 211], галоформами [82, 221], сложными эфирами [39, 64, 107, 153—158, 160, 175, 207, 211, 222—228] и другими С—Н-кислотами [50, 176, 211, 220, 222]. Конденсация с циклопентадиеном приводит к фульвенам ферроценового ряда [8, 74, 229].

При взаимодействии ацилферроценов с формамидиниевыми солями образуются ω-аминополиеноны [198].

При конденсации ферроценильных аналогов бензила с кетонами получаются производные циклопентадиенона [118, 127].

$$\text{Fc—COCO—Ph} + (PhCH_2)_2CO \longrightarrow \text{2,5-Ph}_2\text{-3-Ph-4-Fc-циклопентадиенон} \quad 81\%$$

$$\text{Fc—COCO—Fc} + Me_2CO \longrightarrow \text{4-H-4,5-Fc}_2\text{-циклопентенон} \quad 79\%$$

Внутримолекулярная конденсация 1,1′-дикетонов, а также конденсация этих соединений с толуолом и бензальдегидом приводят к различным ферроценофанам [77, 90, 161, 184, 202, 212, 213, 215, 216, 218, 230—237]. Большинство этих реакций протекают под действием щелочных катализаторов, например:

$$1\text{-}COCH_3\text{-}1'\text{-}COC_3H_7\text{-ферроцен} + o\text{-}ClC_6H_4CHO \xrightarrow{\text{NaOH}} [\text{Fe}](\text{—}COCH_2\text{—})(\text{—}CO\underset{C_2H_5}{C}H\text{—})\rangle CH\text{—}C_6H_4Cl\text{-}o \quad 48\%$$

$$1\text{-}COCH_2Cl\text{-}1'\text{-}COCH\text{=}CHPh\text{-ферроцен} \xrightarrow{\text{KOH}} [\text{Fe}](\text{—COCH})(\text{—COCH})\rangle C\langle^{H}_{Ph} \quad 77\%$$

Изучено взаимодействие ферроценилкетонов с иодуксусной, α-бромфенилуксусной кислотами и хлористым бензилом [171, 204]. Эти реакции идут в присутствии сильных оснований: *трет*-бутилата калия или амида натрия, и получаются α-замещенные кетоны IX.

$$\text{Fc—}COCH_2R + R'Hal \longrightarrow \underset{\text{IX}}{\text{Fc—COCHRR}'}. \quad R' = CH_2COOH,\ PhCHCOOH,\ PhCH_2.$$

Дихлордиацетилен в этих условиях дает продукт присоединения по С=О-группе [16].

Этиловый эфир циануксусной кислоты присоединяется к ферроценильным халконам с образованием эфиров оксокислот [238]. Из сопоставления скоростей реакций некоторых халконов сделан вывод [238], что электронодонорный характер ферроценильной группы составляет 60—70% электронодонорного характера группы *p*-$Me_2NC_6H_4$.

Из кетонов ферроценового ряда по реакции Манниха получены аминокетоны [148, 171].

Конденсацией ацетилферроцена с 1,3,5-тринитробензолом с последующим действием борфторида тропилия получен (2,4,6-тринитрофенилацетил)ферроцен [238а].

4. Восстановление ферроценилкетонов

При восстановлении ферроценилкетонов могут быть получены спирты, алкил- и алкенилферроцены.

Так, спирты образуются при восстановлении ферроценилкетонов боргидридом натрия или калия [27, 58, 69, 118, 239—250], алюмогидридом лития [4, 27, 28, 35, 60, 62, 98, 102, 119, 120, 129, 133, 135, 166, 209, 219, 241, 243, 246, 251—267], изопропилатом алюминия [27, 268] и водородом в присутствии никеля Ренея [106]. При восстановлении кетокислот получены лактоны [35].

При восстановлении кетонов амальгамированными металлами получены пинаконы [269—271]. В некоторых случаях образующиеся пинаконы сразу же претерпевают пинаколиновую перегруппировку [166, 219, 272]:

$$\text{Fc—COPh} + \text{Zn/Hg} \xrightarrow{\text{EtOH}} \text{Fc}_2\text{CPh—COPh}.$$

Восстановление бензоилферроцена амальгамой натрия в присутствии ферроцена приводит к третичному спирту — диферроценилфенилкарбинолу [219]. При взаимодействии кетона X с амальгамой натрия также получается спирт. Реакция сопровождается восстановлением группы $CH_2NMe_3^+$ до метильной [151].

$CH_2NMe_3^+J^-$, —COPh, Fe, X + Na/Hg → CH_3, —CHPh(OH), Fe

Если восстановление кетона X проводить натрием в жидком аммиаке, то C=O-группа не затрагивается и образуется (2-метилбензоил)ферроцен [151].

Описано взаимодействие ацетилферроцена со спиртами в присутствии окиси алюминия. Промежуточно образующийся метилферроценилкарбинол дегидратируется в ходе реакции, и получается винилферроцен [273].

Спирты образуются также при восстановлении ферроценилкетонов трифенилоловогидридом при УФ-облучении [99] или в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила [98].

$$\text{Fc—COPh} + \text{Ph}_3\text{SnH} \xrightarrow{h\nu} \text{Fc—CH(OH)Ph}.$$

(ketone, O, Fe) + Ph_3SnH → (OH, H, Fe)

Если реакцию кетона с Ph_3SnH проводить в присутствии хлористого ацетила, то происходит более глубокое восстановление: образуются алкилферроцены [113, 274, 275]. Диацилферроцены при этом дают смесь диалкил- и алкилацилферроценов. Аналогично реагируют с ацилферроценами Ph_3SnH в присутствии $AlCl_3$ [215] и R_3SiH в трифторуксусной кислоте [276].

$$Fc—COCH_2Ph + Ph_3SnH \xrightarrow[C_6H_6]{MeCOCl} Fc—CH_2CH_2Ph, \quad 50\%$$

$$(C_5H_4—COFc)Fe(C_5H_4—CO(CH_2)_2COOMe) \xrightarrow[MeCOCl]{Ph_3SnH} (C_5H_4—CH_2Fc)Fe(C_5H_4—CO(CH_2)_2COOMe)\ 50\% + (C_5H_4—CH_2Fc)Fe(C_5H_4—(CH_2)_3COOMe)\ 40\%$$

Реакция восстановления трифенилоловогидридом может осложняться побочным образованием ацетата енола, особенно при большом избытке MeCOCl [274, 277].

Классический метод восстановления кетонов до алканов — реакция Клемменсена — применим и для кетонов ферроценового ряда. Таким путем до алкильных производных восстановлено свыше 100 ферроценилкетонов [27, 29, 30, 103, 104, 111, 113, 126, 139, 164, 165, 171, 172, 174, 177, 179, 222, 224, 244, 248, 258, 259, 262, 272, 278—302]. Так, из ацетилферроцена получается этилферроцен [164, 279, 280], а из ферроценилрутеноценилкетона — ферроценилрутеноценилметан [110]. Аналогично идет реакция с кремнийсодержащим кетоном [177].

$$(C_5H_4—COFc)Ru(C_5H_5) \xrightarrow{Zn/Hg} (C_5H_4—CH_2Fc)Ru(C_5H_5)$$

$$[Fc—CO—(CH_2)_3—SiMe_2]_2O \xrightarrow{Zn/Hg} [Fc—(CH_2)_4—SiMe_2]_2O \quad 67\%$$

Недостатком этого метода являются побочные реакции: часто при восстановлении по Клемменсену образуются олефины, карбинолы, продукты сдваивания радикалов [139, 248, 272, 286]. Иногда при этом происходит разрыв С—С-связи [290]:

$$\text{(ферроценовый кетон)} \xrightarrow{Zn/Hg} \text{(продукт с } —CH_2COOH,\ H\text{)}\ 67\% + \text{другие продукты.}$$

С восстановлением по Клемменсену успешно конкурирует другой метод восстановления С=О-группы до CH_2 — реакция карбонильного соединения с алюмогидридом лития в присутствии хлористого алюминия. Выход алкилферроцена, полученного таким методом, значительно выше, чем при восстановлении амальгамой цинка, и часто достигает 100% [2, 8, 28, 101, 110, 113, 119, 133, 135, 196, 243, 248, 259, 266, 285, 289, 303—306]. Так, до алкильных производных восстановлены дикетон V и трикетон XI [8, 196].

[Схема: бис(ферроценилкарбонил) V + $LiAlH_4$ $\xrightarrow{AlCl_3}$ соответствующее CH_2-производное, 87%]

V

$$1,3,5\text{-}(Fc{-}CO)_3C_6H_3 + LiAlH_4 \xrightarrow{AlCl_3} 1,3,5\text{-}(Fc{-}CH_2)_3C_6H_3.$$

XI 64%

Ацетил-, пропионил-, бутирил-, валерил-, бензоилферроцены и соответствующие им диацильные производные восстанавливаются в алкильные производные с количественным выходом [101].

При восстановлении таким методом α,β-непредельных кетонов помимо алкилферроцена могут получиться продукты сдваивания [209, 307].

Ацилферроцены восстанавливаются до алкилферроценов алюмогидридом лития и в отсутствие $AlCl_3$. Реакция проводится с большим избытком восстановителя. Однако при этом образуется значительное количество карбинолов [120, 272, 308, 309].

Другой метод превращения кетонов в алканы, который был применен на ферроценильных соединениях, — восстановление водородом в присутствии Pt, Ni или PtO_2 [27, 60, 135, 180, 223, 227, 280, 310—315].

Описано восстановление ферроценилкетонов до алкильных производных натрием в спирте [60, 285].

$$Fc{-}CO{-}C_4H_3S + Na \xrightarrow{EtOH} Fc{-}CH_2{-}C_4H_3S$$

При взаимодействии пивалоилферроцена с магнием в присутствии иода получен олефин XII [143]:

$$Fc{-}CO{-}Bu\text{-}t + Mg \xrightarrow{J_2} Fc{-}C(Bu\text{-}t){=}C(Bu\text{-}t){-}Fc.$$

XII

Аналогично идет восстановление под действием Ph_2PONa [105, 248, 272]:

$$Fc{-}COPh \xrightarrow[200\,°C]{Ph_2PONa} Fc{-}CPh{=}CPh{-}Fc.$$

47%

При восстановлении диферроценилциклопентенона боргидридом натрия получен диферроценилциклопентадиен [127].

[Схема: 2,3-диферроценилциклопент-2-ен-1-он $\xrightarrow[MeOH-THF]{NaBH_4}$ диферроценилциклопентадиен, 46%]

Отдельно остановимся на восстановлении ферроценильных α,β-непредельных кетонов. Поскольку эти соединения легко получаются путем конденсаций с различными карбонильными соединениями, превращение их в насыщенные кетоны — ценный метод синтеза последних. Двойная связь ферроценилхалконов восстанавливается под действием различных восстановителей: водорода над катализатором [135, 158, 183, 204, 209, 316, 317], трифенилоловогидрида при 60—120 °C [98], электрохимически [318] или натрием в спирте [219]. Карбонильная группа при этом, как правило, не затрагивается.

$$Fc{-}CMe{=}CHCO{-}Fc + H_2 \xrightarrow{PtO_2} Fc{-}CHMe{-}CH_2CO{-}Fc,$$

$$Fc{-}CMe{=}CHCO{-}Fc + Na \xrightarrow{ROH} Fc{-}CHMe{-}CH_2CO{-}Fc, \quad 80\%$$

$$Fc{-}COCH{=}CHR + 2\bar{e} \xrightarrow{H^+} Fc{-}COCH_2CH_2R.$$

Еще один пример восстановления ферроценилкетона — взаимодействие ацетилферроцена с аммиаком [35]. При этом образуется α-аминоэтилферроцен.

$$\text{Fc—COMe} + \text{NH}_3 \xrightarrow[100\,°\text{C},\ 135\ \textit{атм}]{\text{Ni, EtOH}} \text{Fc—C(NH}_2\text{)H—Me}.$$

5. Окисление ферроценилкетонов

Для кетонов ферроценового ряда осуществлены реакции окисления. Среди этих реакций особое место занимают реакции окисления иодом в пиридине [107, 312, 319, 320], гипогалогенитами в метаноле [152, 321, 322] или хлоратом калия [323]. При этом образуются ферроценилкарбоновые кислоты. Так, окисление ацетилферроцена — препаративный метод синтеза ферроценилкарбоновой кислоты [107, 312, 319].

$$\text{Fc—COMe} \xrightarrow[\text{пиридин}]{\text{J}_2} \text{Fc—COOH},$$

COMe, COMe, Fe → (NaOCl / MeOH) → COOMe, COOMe, Fe

Окисление ферроценилкетонов может происходить под действием кислорода. Так, как отмечалось выше, ферроценилацетон легко окисляется на воздухе до α-дикетона [128]. Аналогично 1,2-дикетон XIII окисляется в присутствии основания до оксоальдегида XIV, который самопроизвольно превращается в хинон XV. Восстановлением XV получен семихинон [324, 325], и изучен его ЭПР-спектр.

XIII (COEt, COMe, Fe) → (O_2, t-BuOK) → XIV (COEt, CO—C(=O)H, Fe) → XV (O, Me, O, Fe) → (+ e⁻) → (O˙, Me, O⁻, Fe)

Окислением кетонов XVI и XVII получены хиноны XVIII и XIX [2, 260, 326]. При восстановлении XVIII получен неустойчивый гидрохинон XX [2].

XVI (O, Fe) → (MnO_2) → XVIII (O, O, Fe) → ($Na_2S_2O_4$) → XX (OH, OH, Fe)

XVII (O, Fe) → (MnO_2) → XIX (O, O, Fe)

6. Реакции ферроценилкетонов с магний- и литийорганическими соединениями

Для ферроценилкетонов проведены реакции с различными литий- и магнийорганическими соединениями, приводящие к карбинолам [4, 8, 28, 40, 42, 60, 65—69, 79, 80, 102, 117, 119, 126, 129, 133, 143, 148, 194, 203, 219, 241, 251—253, 264, 268, 287, 327—341]. Часто эти реакции сопровождаются образованием других продуктов, а иногда карбинолы не получаются вовсе.

Так, ацетилферроцен реагирует с метилмагнийбромидом, давая ферроценилдиметилкарбинол [68]. Напротив, в реакции с метилмагнийиодидом, проводимой в смеси бензола с эфиром, карбинол получается в незначительных количествах [68, 203]:

$$\mathrm{Fc{-}COMe + MeMgJ \longrightarrow \underset{8\%}{Fc{-}C(Me){=}CH_2} + \underset{3\%}{Fc{-}CMe_2{-}OH} + \underset{49\%}{Fc{-}CMe_3} +}$$

$$\mathrm{+ \underbrace{Fc{-}CMe_2{-}CH_2{-}C(Fc){=}CH_2 + Fc{-}CH(Me){-}CH{=}C(Me){-}Fc}_{27\%}} + \underset{6\%}{\text{[Fe, Me, Fc, Me, Me]}} + \underset{4\%}{\text{[Fe, Me, Fc, Me, Me]}}$$

При проведении этой реакции в присутствии MeJ образуются в основном продукты сдваивания [203].

Взаимодействие ацетилферроцена с метилмагнийиодидом в смеси эфир—толуол — удобный метод получения *трет*-бутилферроцена [342].

$$\mathrm{Fc{-}COMe + MeMgJ \longrightarrow \underset{83\%}{Fc{-}CMe_3}.}$$

Необычный результат в реакции с MeMgJ объясняют промежуточным образованием ферроценилкарбениевого иона и его дальнейшими превращениями [68], так же как и в случае реакции ферроценилальдегида с MeMgJ (см. раздел II.A.б). Возможно, что *трет*-бутилферроцен — это результат взаимодействия промежуточно образующегося магниевого алкоголята XXI с MeMgJ [342].

$$\mathrm{Fc{-}COMe \xrightarrow{MeMgJ} \underset{XXI}{Fc{-}CMe_2{-}OMgJ} \xrightarrow{MeMgJ} Fc{-}CMe_3.}$$

Ферроценилдиметилкарбинол получается при действии MeMgJ на ацетилферроцен только в том случае, если реакция проводится в эфире (выход 75%) [40]. Но даже в эфире эта реакция приводит к олефину, если процесс вести при кипячении [343].

$$\mathrm{Fc{-}COMe + MeMgJ \xrightarrow[36\ ^\circ C]{} \underset{40\%}{Fc{-}CMe{=}CH_2}.}$$

Наблюдалось также сдваивание радикалов при взаимодействии ацетилферроцена и MeMgJ в эфире [344].

$$\mathrm{Fc{-}COMe + MeMgJ \longrightarrow \underset{40\%}{Fc{-}CMe_2{-}CMe_2{-}Fc}.}$$

Смесь карбинола и олефина образуется при взаимодействии ацетилферроцена с некоторыми другими алкилмагнийгалогенидами [241, 345].

Аналогично реагируют с магний- и литийорганическими соединениями и некоторые другие ацилферроцены [117, 166, 241, 333, 345—347]. Взаимодействие бензоилферроцена с метилмагнийбромидом в присутствии $CoCl_2$ приводит к пинакону [166]. 1,3-Диферроценоилпропан в аналогичных условиях образует соединения XXII и XXIII [127]:

$$Fc{-}COCH_2CH_2CH_2CO{-}Fc \xrightarrow[CoCl_2]{MeMgBr} \underset{\text{XXII}}{\text{(циклопентен: Fc, OH, Fc)}} + \underset{\text{XXIII}}{Fc{-}CH{=}C(Me){-}CH_2CH_2{-}C(Me)(OH){-}Fc}.$$

Иначе реагирует с MeMgBr в присутствии $CoCl_2$ (в среде бензол—эфир) другой кетон — пивалоилферроцен. При этом получаются карбинол и ферроцен [143].

$$Fc{-}COBu\text{-}t + MeMgBr \xrightarrow{CoCl_2} Fc{-}C(Me)(t\text{-}Bu)OH.$$

При взаимодействии α-дикетона XXIV с фениллитием получаются бензоилферроцен и бензофенон [118].

$$\underset{\text{XXIV}}{Fc{-}COCOPh} + PhLi \longrightarrow Fc{-}COPh + Ph_2CO,$$

Ферроценильные кетоны взаимодействуют также с цинкорганическими соединениями, полученными из эфиров α-галогенкарбоновых кислот (реакция Реформатского). При этом получаются эфиры ферроценильных аналогов коричных кислот [19, 85, 222, 290, 348, 349].

7. Другие реакции ферроценилкетонов

Изучено взаимодействие ферроцениларилкетонов с основаниями. Здесь в зависимости от характера кетона могут происходить превращения двух типов: получаются либо ферроценилкарбоновые кислоты [350—352], либо фенилферроценилметаны [143, 166].

$$Fc{-}COAr \xrightarrow[\text{глим}]{t\text{-}BuOK} Fc{-}COOH,$$

$$Fc{-}COCPh_2Fc \xrightarrow[EtOH]{KOH} Fc{-}CHPh_2.$$

Из 1,2-диферроценоилэтана получены диферроценилфуран и диферроценилтетрагидрофуран [262].

$$Fc{-}COCH_2CH_2CO{-}Fc \xrightarrow{H_2SO_4} \text{2,5-диферроценилфуран (24\%)}$$

$$Fc{-}COCH_2CH_2CO{-}Fc \xrightarrow[2.\ HCl]{1.\ LiAlH_4} \text{2,5-диферроценилтетрагидрофуран}$$

Из ферроценилкетокислот в кислой среде получены лактоны [171, 292]. Лактон образуется и из *о*-карбоксибензоилферроцена (XXV). В результате реакции происходит сдваивание радикалов [296].

$$\underset{\text{XXV}}{Fc{-}CO{-}C_6H_4{-}COOH} \xrightarrow{H_2SO_4} \text{(C}_6\text{H}_4\text{–C(Fc)(O–CO)–C(Fc)(O–CO)–C}_6\text{H}_4\text{)}$$

В условиях реакции Вильсмейера ацилферроцены не формилируются в ядро, но образуются альдегиды с карбонильной группой, удаленной от циклопентадиенильного кольца (см. раздел I.A.a). Наряду с альдегидами при этом получаются α-хлор-α-ферроценилолефины. Так, например, из ацетилферроцена получен α-хлор-α-ферроценилэтилен [353].

При взаимодействии α,β-непредельных кетонов $FcCH{=}CHC(O)C_6H_4R$-*p* с диазометаном образуются 4-ферроценил-Δ^1-пиразолины [353а].

Изучено комплексообразование ацилферроценов с галогенидами олова и борфторидом серебра. Так, SnX_4 (X=Cl, Br) дают с ацетилферроценом комплексы состава 1 : 2, а с 1,1′-диацетилферроценом — состава 1 : 1 [354]. Борфторид серебра образует комплексы состава 1 : 1 с изомерными диацетилферроценами. Эти комплексы получаются при проведении реакции в эфире. В жидком SO_2 происходит окисление диацетилферроценов до солей ферроцения [121], которые образуются также при реакции $AgBF_4$ в эфире с ацетил-, бензоилферроценами и некоторыми циклическими кетонами [121].

Для ферроценильных β-дикетонов получены хелаты с медью, марганцем, кобальтом, никелем, цинком [154, 155, 158], хромом, железом [154, 355] и лантанидами [355, 356]. Хелаты образуются также при взаимодействии ферроценильных β-дикетонов с катионами Cp_2Ti^{2+} и $(\pi\text{-All-Pd})^+$ [357]. *бис*-Циннамоилферроцен (XXVI) реагирует с $Fe_3(CO)_{12}$, также давая хелат за счет C=O-групп и двойных связей [358].

$$\text{XXVI (Fe}(C_5H_4COCH{=}CHPh)_2) + Fe_3(CO)_{12} \longrightarrow \text{Fe}[C_5H_4C(=O\cdots Fe(CO)_3)CH{=}CH{-}Ph]_2 \quad 36\%$$

Аналогичные комплексы получены и для некоторых других α,β-непредельных ферроценилкетонов [258а].

Изучено термическое разложение некоторых ацилферроценов [359, 360]. Отмечено повышение термической устойчивости ацилферроценов при введении добавок циклопентадиена [360].

Бензоилферроцен реагирует со спиртами при УФ-облучении с образованием катиона бензоилферроцения [361]. Фотохимическая реакция Fc—COPh с изопропанолом в водном растворе HCl приводит к разрушению ферроценовой системы. При этом наряду с другими продуктами образуется большое количество бензоилциклопентадиена [362]. Среди продуктов фотолиза ацилферроценов в пиридине, ДМСО и ДМФА обнаружен циклопентадиен [363].

Из других реакций ферроценильных кетонов отметим получение ферроценилацетиленов через кетонилиды [105], присоединение HCN к α,β-непредельным кетонам [171, 259], превращение пивалоилферроцена в его сернистый аналог под действием P_4S_{10} [364], образование морфолида ферроценилтиоуксусной кислоты из ацетилферроцена [35, 47] и реакцию ферроценилциклопропенона с *бис*-(трифторметил)кетеном [365].

II. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Известно большое количество моно- и дикарбоновых кислот, содержащих ферроценильную группу. Ферроценкарбоновые кислоты, в которых ферроценил связан с карбоксильной группой, получены для ферроценов с различными заместителями. Разнообразны кислоты, в которых карбоксил отделен от ферроценила углеродной цепью — предельной, непредельной или фенильной группой. В данном разделе рассмотрены методы получения и свойства кислот ферроценового ряда и их производных.

А. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

а. Получение ферроценкарбоновых кислот

Одним из основных методов синтеза ферроценкарбоновых кислот является карбонизация металлоорганических производных ферроцена (см. гл. 3 и 14). Кроме того, довольно широко применяется окисление различных замещенных ферроценов. Для ацетилпроизводных ферроцена в качестве окислителя использованы гипохлорит натрия [104, 113, 320, 322, 366—371] и калия [152, 372, 373], гипобромит [374] и гипоиодит натрия [375]. Описано окисление ацетилферроцена [319] и его замещенных [312, 376, 377] при действии иода в пиридине.

$$\text{Fc—COMe} \xrightarrow[\text{пиридин}]{J_2} \text{Fc—COOH}.$$

Ферроценкарбоновая кислота получена при галоформном расщеплении ацетилферроцена [378].

Из формилферроцена при действии кислорода воздуха [379] или окиси серебра в водной щелочи [96], а также по реакции Канницаро [378] получена ферроценкарбоновая кислота, Fc—COOH.

$$\text{Fc—CHO} \xrightarrow{\text{KOH/EtOH}} \text{Fc—COOH} + \text{Fc—CH}_2\text{OH}.$$

о-Хлорбензоилферроцен и его производные с заместителями в ферроценильном ядре окисляются кислородом в присутствии *трет*-бутилата калия в диметоксиэтане до FcCOOH или ее производных [351, 352].

$$\text{Fc—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{Cl-}o \xrightarrow{O_2,\ t\text{-BuOK}} \text{Fc—COOH}.$$

Недавно сообщено об окислении серии моно- и дизамещенных ферроценов до ферроценкарбоновых кислот кислородом воздуха в присутствии *трет*-бутилата калия в гексаметаноле [3, 380, 381].

При взаимодействии ферроцена с двуокисью углерода в присутствии $AlCl_3$ с высоким выходом образуется FcCOOH [382].

Отмечено, что при диазотировании ферроцена фенилдиазонием в хлороформе наряду с фенилферроценом образуется FcCOOH [383].

Для получения ферроценкарбоновых кислот довольно широко используются их производные — амиды [304, 384, 385], сложные эфиры [386, 387] и особенно нитрилы кислот.

После открытия реакции цианирования в ферроценовом ряду, сделавшей доступными нитрилы ферроценового ряда, их гидролизом была получена серия замещенных ферроценкарбоновых кислот (см. гл. 3, раздел VIII). Гетероаннулярно замещенные ацилферроценкарбоновые кислоты были получены при ацилировании карбометоксиферроцена (см. гл. 3, раздел II.В).

б. Получение ферроценилбензойных кислот

Описаны изомерные ферроценилбензойные кислоты, полученные арилированием ферроцена соответствующими диазониевыми солями [388—393] (см. также гл. 3, раздел VII.А).

п-Ферроценилбензойная кислота получена также по реакции Канницаро из *п*-ферроценилбензальдегида [394].

$$p\text{-Fc—C}_6\text{H}_4\text{—CHO} \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{NaOH}} p\text{-Fc—C}_6\text{H}_4\text{—COOH} + p\text{-Fc—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{OH}.$$

При диазотировании ферроцена солью диазония, приготовленной из (*п*-аминофенил)уксусной кислоты, выделена (*п*-ферроценилфенил)уксусная кислота в виде ее метилового эфира [395].

$$\text{Fc—H} + p\text{-}\overset{+}{\text{N}}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{MeOH}} p\text{-Fc—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{COOMe}.$$

в. Получение ферроценилкетонокислот

Для получения кетонокислот ферроценового ряда широко используется ацилирование ферроцена галогенангидридами и ангидридами двухосновных кислот и реакции конденсации производных ферроцена (см. гл. 3, раздел II).

Так, при действии на ферроцен фталевого ангидрида в присутствии $AlCl_3$ или хлорангидрида *о*-карбометоксибензойной кислоты образуется *о*-ферроценоилбензойная кислота.

о-Ферроценоилбензойная кислота в кислой среде существует в двух формах — циклической и открытой (кольчато-цепная таутомерия) [296, 396]. Проведены реакции, подтверждающие наличие циклической формы. При восстановлении *о*-ферроценоилбензойной кислоты получен 2-ферроценилфталид [296].

$$\text{Fc—CH—C}_6\text{H}_4\text{—CO—O (цикл)} \rightleftarrows \text{Fc—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—COOH} \underset{}{\overset{\text{H}_2\text{SO}_4}{\rightleftarrows}} \text{Fc—C(OH)—C}_6\text{H}_4\text{—CO—O (цикл)}$$

При действии на ферроцен гомофталевого ангидрида получена смесь двух кислот [397].

$$\text{Fc—H} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{—CO—O—CO}) \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Fc—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{COOH} + \text{Fc—C(=O)—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$$

Кетонокислоты получены при ацилировании метил- [30, 398], этил- [297, 399], ацетил- [297], 1,1′-диэтилферроценов [399, 400] и диферроценилкетона [113] (см. гл. 3, раздел II). Описаны непредельные кетонокислоты с ферроценильной группировкой [165, 401].

При ацилировании ферроцена хлорангидридами непредельных кислот образуются непредельные кетоны, которые присоединяют HCN по кратной связи и после гидролиза дают кетонокислоты [258, 288].

$$\text{Fc—H} + \text{ClCOCH=CHBu-}t \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Fc—COCH=CHBu-}t \xrightarrow{\text{HCN}}$$

$$\longrightarrow \text{Fc—COCH}_2\text{C(CN)HBu-}t \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{KOH}} \text{Fc—COCH}_2\text{C(COOH)HBu-}t.$$

Ацетил- [157, 170], 1,1′-диацетил- [160] и N,N-диметиламинометилферроцены [150] конденсируются с диэтилоксалатом с образованием соответствующих кетонокислот.

$$\text{Fc—COMe} + (\text{COOEt})_2 \xrightarrow{\text{EtONa}} \text{Fc—COCH}_2\text{COCOOH}.$$

Конденсация ацетилферроцена с диэтилоксалатом в присутствии гидрида натрия приводит к эфиру ферроценоилуксусной кислоты [402], 1,1′-диацетилферроцен с диэтилкарбонатом в присутствии гидрида или амида натрия образует $Fe(C_5H_4COCH_2COOEt)_2$ [227, 403].

Описана конденсация изомерных метилацетилферроценов с формальдегидом и диметиламином [398]. Полученный аминокетон превращен в нитрил, который при гидролизе переходит в кетонокислоту.

$$\text{Me}(\text{COMe})\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_5 \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Me}_2\text{NH, CH}_2\text{O}} \text{Me}(\text{CO(CH}_2)_2\text{NMe}_2)\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_5 \xrightarrow{\text{KCN}}$$

$$\longrightarrow \text{Me}(\text{CO(CH}_2)_2\text{CN})\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—} \xrightarrow[\text{EtOH—H}_2\text{O}]{\text{KOH}} \text{Me}(\text{CO(CH}_2)_2\text{COOH})\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_5$$

Ацетилферроцен в присутствии меди конденсируется с *о*-иодбензойной кислотой [292].

$$\text{Fc—COCH}_3 + o\text{-JC}_6\text{H}_4\text{COOH} \xrightarrow[\text{EtONa}]{\text{Cu}} \text{Fe—C(O)—CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}).$$

г. Получение непредельных кислот ферроценового ряда

Непредельные кислоты ферроценового ряда получаются в основном двумя методами: конденсацией (см. гл. 3, раздел II) формилферроцена и его замещенных, а также по реакции Реформатского.

Из формилферроцена при нагревании в пиридине с малоновой кислотой получена β-ферроценилакриловая кислота (см. гл. 3, раздел VI).

$$\text{Fc—CHO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow{\text{пиридин}} \text{Fc—CH=CHCOOH}.$$

Эта же кислота получена при взаимодействии формилферроцена с литиевым производным *трет*-бутилацетата [27].

$$\text{Fc—CHO} + \text{LiCH}_2\text{COOBu-}t \longrightarrow \text{Fc—CH=CHCOOH}.$$

С циануксусной кислотой ферроценилальдегид образует α-цианферроценилакриловую кислоту [35].

Из *п*-ферроценилбензальдегида при конденсации с малоновой кислотой выделена β-(*п*-ферроценилфенил)акриловая кислота [394].

$$p\text{-Fc—C}_6\text{H}_4\text{—CHO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \longrightarrow p\text{-Fc—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CHCOOH}.$$

Непредельные кислоты получены при взаимодействии ацетил- и бензоилферроцена с метилсукцинатом [404]. Серия непредельных кислот с ферроценильной группой синтезирована из карбонильных соединений ферроценового ряда по реакции Реформатского [64, 85, 290, 348, 405, 406]. Так, ацетилферроцен при действии этилбромацетата в присутствии цинка образует 3-ферроценилкротоновую кислоту [405].

$$\text{Fc—COMe} + \text{BrCH}_2\text{COOEt} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Fc—CMe=CHCOOEt} \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{KOH}}$$
$$\longrightarrow \text{Fc—CMe=CHCOOH}.$$

Из формил- и ацетилферроцена по реакции Виттига получены эфиры и нитрилы непредельных кислот, при гидролизе которых выделены свободные кислоты [350].

$$\text{Fc—CHO} + \text{Ph}_3\text{P=CHCOOR} \longrightarrow \text{Fc—CH=CHCOOR} + \text{Ph}_3\text{P=O} \xrightarrow{\text{KOH}}$$
$$\longrightarrow \text{Fc—CH=CHCOOH}.$$

Такого же типа кислоты получены при действии натриевого производного $(\text{EtO})_2\text{P(O)CH}_2\text{COOR}$ на ацетил- [176], формилферроцен [194, 407, 408] и его винилоги [17, 74].

$$Fc{-}CHO + (EtO)_2P(O)CH_2COOEt \xrightarrow[\text{диметоксиэтан}]{NaH} Fc{-}CH{=}CHCOOEt \xrightarrow[EtOH]{NaOH}$$
$$\longrightarrow Fc{-}CH{=}CHCOOH.$$

Описана фотореакция ферроцена с некоторыми производными ацетилена, приводящая к получению производных непредельных кислот с ферроценильной группой [74а].

$$Fc{-}H + MeOOC{-}C{\equiv}C{-}COOMe \xrightarrow{\text{УФ}} Fc{-}C(COOMe){=}CHCOOMe.$$

Ферроценилпропаргиловая кислота получена при карбоксилировании ферроценилацетиленида лития [409].

$$Fc{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{MeLi} Fc{-}C{\equiv}CLi \xrightarrow{CO_2} Fc{-}C{\equiv}CCOOH.$$

Эта же кислота образуется при действии хлорокиси фосфора на $Ph_3P{=}C(CO{-}Fc)COOEt$ в ДМФА [14, 20].

Конденсация ферроценилацетиленов с бромпропаргиловой кислотой в присутствии полухлористой меди приводит к соответствующим ферроценилполииновым кислотам [410].

Оксизамещенная ферроценилпропаргиловая кислота получена из $Fc{-}CH(OH){-}C{\equiv}CH$ [60].

$$Fc{-}CH(OH){-}C{\equiv}CH \xrightarrow[2.\ Na_2CO_3]{1.\ NaNH_2/NH_3} Fc{-}CH(OH){-}C{\equiv}CCOOH.$$

д. Получение ферроценилзамещенных предельных кислот

Алифатические кислоты ферроценового ряда получают при восстановлении кетонокислот [30, 165, 227, 228, 244, 258, 288, 292, 297, 397, 398, 402, 403, 411—416], непредельных кислот и их производных [30, 64, 85, 194, 290, 348, 403, 405, 406, 417—419].

Иодметилат N,N-диметиламинометилферроцена и его производных конденсируются с натрийацетоуксусным [420, 421] и натриймалоновым эфирами [418, 421—427]:

$$Fc{-}CH_2\overset{+}{N}Me_3\overset{-}{J} \xrightarrow[2.\ NaOH]{1.\ CH_2(COOEt)_2,\ EtONa} Fc{-}CH_2C(COOH)HCOOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Fc{-}CH_2CH_2COOH,$$

а при действии бензилцианида образуется α-фенил-β-ферроценилпропионовая кислота [150]:

$$Fc{-}CH_2\overset{+}{N}Me_3\overset{-}{J} \xrightarrow{PhCH_2CN} Fc{-}CH_2CPhHCN \xrightarrow[EtOH]{KOH} Fc{-}CH_2CPhHCOOH.$$

Ферроцен конденсируется с метиловым эфиром левулиновой кислоты с образованием γ-диферроценилвалериановой кислоты [428].

β-Диферроценилпропионовая кислота получена из диферроценилкарбинола при взаимодействии с малоновой кислотой [113].

Ферроценилуксусная кислота получена гидролизом ее нитрила, легко образующимся при действии KCN на иодметилат N,N-диметиламинометилферроцена [123, 240, 418, 429].

$$Fc{-}CH_2CN \xrightarrow{KOH} FcCH_2COOH.$$

Аналогично протекает реакция и с замещенными N,N-диметиламинометилферроценами [430].

Ферроценилуксусная кислота образуется из ацетилферроцена при действии серы в присутствии морфолина [35, 223, 418]; из 1,1′-диацетилферроцена [223] получена $Fe(C_5H_4CH_2COOH)_2$.

По реакции Арндта—Эйстерта из хлорангидридов кислот, содержащих ферроценильную группу, при действии диазометана получены их гомологи [19, 288, 397, 431].

Получены ферроценилбензойные кислоты, в которых бензольное и ферроценовое ядра разделены CH_2- или $SiMe_2$-группами [432].

Описаны карбоновые кислоты, в которых ферроценильная и карбоксильная группы связаны с циклопропановым кольцом [433—435]:

$$Fc{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{N_2CHCOOEt} \text{цис-}(Fc, H; COOEt, H)\text{-циклопропан} + \text{транс-}(H, Fc; COOEt, H)\text{-циклопропан} \xrightarrow{KOH,\ MeOH} \text{цис-}(Fc, H; COOH, H) + \text{транс-}(H, Fc; COOH, H)$$

Известны аминокислоты с ферроценильной группой [338, 419, 436]. Из бензоилферроцена при действии дианиона уксусной кислоты получена β-оксикислота [437]:

$$Fc{-}COPh + {}^{-}CH_2COO^{-} \longrightarrow Fc{-}CPh(OH)CH_2COOH.$$

Из ацетилферрцена при действии этого же дианиона выделить оксикислоту не удалось, а в результате реакции получена $Fc{-}CMe{=}CHCOOH$, образование которой объясняют дегидратацией первоначально получившейся β-оксикислоты.

Описаны γ-оксикислоты с ферроценильной группой, выделенные в виде лактонов [35, 244, 413, 438].

$$Fc{-}COCH_2CH_2COOH \xrightarrow{NaBH_4} Fc{-}\underset{|\qquad\qquad|}{CHCH_2CH_2} \atop O{-}{-}{-}{-}CO$$

Из формилферроцена в метаноле при действии бромоформа в присутствии щелочи получена α-метоксиферроценилуксусная кислота [81].

$$Fc{-}CHO \xrightarrow[MeOH]{CHBr_3,\ KOH} Fc{-}C(OMe)HCOOH.$$

Эта же кислота образуется при гидролизе $Fc{-}CH(OH)CCl_3$ в присутствии метанола [81].

Б. СВОЙСТВА КИСЛОТ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

При изучении свойств ферроценкарбоновых кислот и их производных широко использованы физико-химические методы исследования: ИК- [29, 179, 439—444], ПМР- [29, 445, 446], ЯМР ^{13}C- [447], УФ- [448—453], ЯГР-спектроскопия [454—456], тонкослойная [439, 457] и газожидкостная хроматография [439, 458], рентгеноструктурный анализ [459—461], масс-спектрометрия [462], измерены окислительно-восстановительные потенциалы [448, 463, 464] и константы кислотности [377, 384, 386, 464—468].

Ферроценкарбоновая кислота слабее бензойной [377, 384, 386, 448, 464—468], это связано с более сильными электронодонорными свойствами ферроценильного ядра по сравнению с фенильным. Ферроценил в качестве заме-

стителя в фенильном ядре проявляет ярко выраженные электронодонорные свойства, что вытекает из рассмотрения констант диссоциации изомерных ферроценилбензойных кислот, ферроцениланилинов и *п*-ферроценилфенола [391]. Измерены константы диссоциации серии гетероаннулярно замещенных ферроценкарбоновых кислот [377, 465]. Показано, что влияние заместителей, за исключением галогенов, на константы диссоциации этих кислот носит индуктивный характер, и ферроценильное ядро служит препятствием для передачи сопряжения от заместителя к COOH-группе. Определены константы кислотности 2-хлор- [468], 2-метоксиферроцен-1-карбоновых кислот [468] и изомерных 1,1′-диметилферроценкарбоновых кислот [312]. Изучен фотолиз FcCOOH и $Fe(C_5H_4COOH)_2$ и их эфиров в различных растворителях [363, 469—472].

Ферроценкарбоновая и 1,1′-ферроцендикарбоновая кислоты при действии брома в CCl_4 разрушаются с образованием бромциклопентанкарбоновой кислоты [473].

$$\text{Fc—COOH} \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2} \text{(пентабромциклопентан: Br на каждом атоме цикла)} + \text{(бромциклопентанкарбоновая кислота: COOH, Br)}$$

Из FcCOOH и N,N′-дициклогексилкарбодиимида получена N,N′-дициклогексил-N-ферроценоилмочевина [320, 474].

Сульфирование, ацилирование и внутримолекулярное ацилирование кислот ферроценового ряда описаны выше (см. гл. 3, разделы II и IV). Описано образование диферроценилкетона из FcCOOH и оксалилхлорида [475].

При восстановлении ферроцен- и 1,2-метилферроценкарбоновой кислот $LiAlH_4$ выделены ферроценилкарбинолы [379, 476].

При действии $LiAlH_4$ на ферроценилуксусную кислоту образуется β-ферроценилэтанол [476а].

$$\text{Fc—CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{Fc—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}.$$

Описано восстановление COOH-группы до метильной в 1,1′-бутирилферроценкарбоновой кислоте под действием $LiAlH_4$ в присутствии $AlCl_3$ [304].

Ферроценилпропаргиловая кислота при нагревании с медью декарбоксилируется, а при действии ацетата меди образует *бис*-(ферроценилацетилен) [20].

$$(\text{Fc—C}\equiv\text{C})_2 \xleftarrow[\text{MeOH}]{\text{Cu(Ac)}_2} \text{Fc—C}\equiv\text{CCOOH} \xrightarrow[130-150^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{Fc—C}\equiv\text{CH} + \text{CO}_2.$$

Изучено фотоокисление ферроценилпропаргиловой кислоты [14а].

Для ферроценкарбоновых кислот получены многочисленные производные, из которых нитрилы, хлорангидриды, сложные эфиры имеют самостоятельное синтетическое значение в химии ферроцена.

Моно- и 1,1′-ферроцендикарбоновая кислоты образуют растворимые в воде аммонийные [372, 373, 385] и натриевые соли [320, 473, 476—479]. Из аммонийной соли ферроценкарбоновой кислоты получены медные, цинковые, свинцовые и кадмиевые соли [385]. Из натриевых солей этих кислот при взаимодействии с алкилгалогенидами Sn [476—479], Ge [477], Si [477], а также с 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазином [476б] получены полимерные продукты. Металлоорганические полимеры образуются из натриевой соли 1,1′-ферроцендикарбоновой кислоты и дихлорида дициклопентадиенилциркония Cp_2ZrCl_2 [482]. Полимерные продукты, содержащие сурьму, выделены при взаимодействии Ph_3SbCl_2 с 1,1′-ферроцендикарбоновой кислотой [483].

Оловосодержащие ферроцены синтезированы также из FcCOOH и гидридов триарилолова [476, 480] или Bu_2SnO [481].

$$Fc{-}COOH + Ph_3SnH \longrightarrow Fc{-}COOSnPh_3.$$

Описана метилртутная соль FcCOOH [484]:

$$Fc{-}COOH + MeHgOH \longrightarrow Fc{-}COOHgMe.$$

Для 1,1′-диметилферроцен-3-карбоновой кислоты получена хинидиниевая соль [485].

Разработан способ получения водно-растворимых солей *о*-карбоксибензоилферроцена при действии на кислоту углекислых солей или гидратов окислов соответствующих металлов [486, 487].

Хлорангидрид FcCOOH получен при действии на кислоту PCl_3 [476, 488, 489], PCl_5 [105, 109, 164, 474, 490, 491] и $(COCl)_2$ [367, 492]. Для гомоаннулярно замещенных метил- [104, 493, 494], фенил- [104] и ферроценоилферроценкарбоновых кислот [113] хлорангидриды выделены при взаимодействии с PCl_3. Из 1,1′-ферроцендикарбоновой, 1,1′-карбометокси- и 1,1′-метилферроценкарбоновой кислот хлорангидриды получены при действии $(COCl)_2$ [367, 368, 495] и PCl_3 [12, 372, 373, 496, 497]. При действии PCl_3 на предельные кислоты с ферроценильной группой образуются хлорангидриды [28, 123, 135, 403, 419, 498—501].

$$Fc{-}CH_2COOH \xrightarrow{PCl_3} Fc{-}CH_2COCl.$$

Хлорангидрид *п*-ферроценилбензойной кислоты получен при действии на кислоту хлористого тионила [502], а *о*-ферроценилбензойной — оксалилхлорида [389].

Хлорангидриды кислот ферроценового ряда используются в качестве ацилирующих агентов для аминов и аминокислот [104, 488, 492, 499, 500, 503—505], а также для ароматических соединений [109, 135, 309—311].

Под действием $AlCl_3$ хлорангидриды кислот ферроценового ряда претерпевают внутримолекулярную циклизацию (см. гл. 3, раздел II.Г).

Диазометан с хлорангидридами кислот образует диазокетоны [19, 128, 287, 288, 397, 431], которые использованы для получения гомологов соответствующих кислот.

$$Fc{-}CH_2COCl + CH_2N_2 \xrightarrow[0^\circ C,\ \text{эфир}]{} Fc{-}CH_2COCHN_2.$$

Из FcCOCl получены ферроценильные производные железа [146, 506], вольфрама [146] и молибдена [146].

$$Fc{-}COCl + NaFe(CO)_2Cp \longrightarrow Fc{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}Fe(CO)_2Cp.$$

Из хлорангидридов гомоаннулярных метилферроценкарбоновых кислот при действии диметилкадмия выделены изомерные метилферроцены [493, 494, 497].

FcCOCl при взаимодействии с $FcCH{=}PPh_3$ дает $Fc(FcCO)C{=}PPh_3$ [105]. С пентаэритритарсенитметакрилатом FcCOCl образует мономеры, содержащие ферроценильную группу [507—509].

Взаимодействие хлорангидрида 1,1′-ферроцендикарбоновой кислоты с диолами приводит к полиэфирам [510—512], а с диаминами — к полиамидам [367].

Поликонденсация FcCOCl и хлорангидрида 1,1′-ферроцендикарбоновой кислоты в присутствии кислот Льюиса дает полиферроценилкетоны [513].

Диформилферроцен выделен при восстановлении хлорангидрида кислоты $Li(t\text{-}BuO)_3AlH$ [12].

$$Fe(C_5H_4COCl)_2 \xrightarrow{Li(t\text{-}BuO)_3AlH} Fe(C_5H_4CHO)_2.$$

Хлорангидриды кислот ферроценового ряда используются для синтеза амидов [104, 164, 372, 373, 419, 474, 496, 504, 505, 514], азидов [164, 368, 490, 515], ангидридов [322, 474, 476, 496] и эфиров [12, 123, 489, 491, 495, 516] кислот.

Ангидрид ферроценкарбоновой кислоты получен из FcCOCl при действии натриевой соли кислоты [476, 517], перекиси натрия [474] или Ph_3SnH [476]. Описаны ангидриды изомерных гомоаннулярных метилферроценкарбоновых кислот [517]. Для 1,2-ферроцендикарбоновой кислоты ангидрид получен при действии на кислоту N,N′-дициклогексилкарбодиимида в ацетоне [322]:

1,2-$Fe(C_5H_5)(C_5H_3(COOH)_2)$ ⟶ $Fe(C_5H_5)(C_5H_3(CO)_2O)$

В тех же условиях получен ангидрид ферроцениленди уксусной кислоты [338, 518], использованный для ацилирования аминов [338] и для получения полимеров [518].

$Fe(C_5H_4CH_2COOH)_2$ ⟶ $Fe(C_5H_4CH_2CO)_2O$

При его восстановлении выделен $Fe(C_5H_4CH_2CH_2OH)_2$.

Амиды кислот, содержащих ферроценильную группу, легко образуются при действии аммиака на хлорангидриды кислот [372, 373, 419, 474, 502, 514]. Для ферроценкарбоновой кислоты [372, 373, 519] и изомерных метил- и изопропилферроценкарбоновых кислот [40, 520] амиды получены при действии на ферроцен или его замещенные NH_2COCl или Ph_2NCOCl.

$$\text{Fc—H} + NH_2COCl \xrightarrow{AlCl_3} \text{Fc—CONH}_2.$$

Описан винилог $FcCONH_2$ [521].

$$\text{Fc—CH=CH—C(OMe)=NH} \cdot HCl \xrightarrow[150^\circ\ C,\ 2\ \text{часа}]{} \text{Fc—CH=CH—CONH}_2,$$

Из ферроцена или его литиевых производных при действии изоцианатов образуются N-замещенные амиды кислот [166, 505, 522, 523].

$$\text{Fc—H} + \text{Ph—N=C=O} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{AlCl_3} \text{Fc—CONHPh}.$$

Этот же амид получен при перегруппировке Бекмана оксима фенилферроценилкетона [166] и при действии щелочи на фероценоилфенилсемикарбазид [522].

$$\text{Fc—C(=N—OH)—Ph} \xrightarrow{TosCl} \text{Fc—CONHPh}.$$

$$\text{Fc—CONHNHCONHPh} \xrightarrow[DMSO]{KOH} \text{Fc—CONHPh}.$$

Замещенные амиды ферроценкарбоновой кислоты получены при ацилировании аминов FcCOCl [504, 505]:

$$\text{Fc—COCl} + Me_2NH \longrightarrow \text{Fc—CONMe}_2.$$

$FcCONH_2$ и $FcCONPh_2$ при действии MeCOCl в присутствии $AlCl_3$ ацилируются в свободное циклопентадиенильное кольцо [519].

$$Fc{-}CONR_2 \xrightarrow[AlCl_3]{MeCOCl} MeCOC_5H_4FeC_5H_4CONR_2. \qquad R = H,\ Ph.$$

При действии бутиллития на $FcCONH_2$ образуется 2-литийкарбамилферроцен, из которого при замене лития получена серия 1,2-дизамещенных ферроценов [524]. Под действием щелочи [519, 524] или бутилата калия [40] амиды ферроценкарбоновых кислот гидролизуются до соответствующих кислот. $LiAlH_4$ восстанавливает амиды до аминов [40, 514, 524]. При действии $POCl_3$ на карбамилферроцен, 1,1′-дикарбамилферроцен [525], амиды изомерных фенилферроценкарбоновых кислот [526], 1,1′-карбометоксикарбамилферроцен [525] получены соответствующие нитрилы, например:

$$Fc{-}CONH_2 \xrightarrow{POCl_3} Fc{-}CN.$$

Нитрил кислоты выделен также при нагревании с уксусным ангидридом $Fe[C_5H_4(CH_2)_3CONH_2]_2$ [419].

Описана поликонденсация карбамилферроцена в присутствии $ZnCl_2$ [372] и гетерополиконденсация его с альдегидами [527].

Соли ферроценилгидроксамовых кислот синтезированы из метиловых эфиров ферроценкарбоновой [528], 1,1′-ферроцендикарбоновой [528] и ферроценилуксусной [529] кислот при действии гидроксиламина.

$$Fc{-}COOCH_3 + NH_2OH \xrightarrow[KOH,\ CH_3OH]{} Fc{-}CO{-}NHOK.$$

Взаимодействие эфиров и хлорангидридов моно- и диферроценкарбоновой кислот с гидразином приводит к гидразидам кислот [492, 522, 530, 531].

Из гидразида ферроценкарбоновой кислоты и изоцианата получено ферроценильное производное семикарбазида [522], а с замещенным бензальдегидом выделен продукт конденсации [530].

Азиды ферроценкарбоновых кислот образуются при действии азида натрия на хлорангидриды кислот [104, 164, 368, 515, 532]. Азиды кислот при действии бензилового спирта и последующей обработкой щелочью превращаются в феррокениламины [104, 164, 515, 532].

$$Fc{-}CON_3 \xrightarrow[2.\ KOH]{1.\ PhCH_2OH} Fc{-}NH_2.$$

При нагревании азидов ферроцен- и 2-метилферроценкарбоновой кислот получены соответствующие ферроценилизоцианаты [104, 368, 515]. Изучено поведение ферроценилизоцианата по отношению к воде, спиртам, аминам, $LiAlH_4$ [515]. Показано, что с аминокислотами он образует ферроценильные производные ацилированных аминокислот [488].

Все описанные выше производные кислот известны и для γ-диферроценилвалериановой кислоты [428, 501].

В настоящее время одним из основных методов синтеза нитрилов ферроценкарбоновых кислот является реакция цианирования замещенных ферроценов (см. гл. 3, раздел VIII). Недавно сообщено о получении FcCN при действии на ферроцен цианистого натрия в присутствии борфторида меди [533].

В галогенферроценах при действии цианида меди происходит замена галогена на CN-группу [97, 534—537].

$$Fc{-}Br + CuCN \xrightarrow[140^\circ\ C;\ 2\ часа]{} Fc{-}CN.$$

Из оксима формилферроцена [34, 37, 538] и его замещенных [11, 32, 104, 539] образуются нитрилы при действии N,N′-дициклогексилкарбодиимида [11, 32, 37, 104, 539], уксусного ангидрида [35] или CCl_3CN [44].

$$Fc{-}CHO \xrightarrow{NH_2OH} Fc{-}CH{=}NOH \longrightarrow Fc{-}CN.$$

В иодметилате N,N-диметиламинометилферроцена, замещенном в положении 2 дифенилкарбинольной группой, под действием KCN эта группа замещается на цианидную [540].

$$\text{(2-}CPh_2OH\text{-1-}CH_2\overset{+}{N}Me_3\bar{J}\text{-ферроцен)} \xrightarrow{KCN} \text{(2-}CN\text{-1-}CH_2\overset{+}{N}Me_3\bar{J}\text{-ферроцен)}$$

Из 1,1'-динатрийферроцена и бромциана получен динитрил 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты [44].

$$Fe(C_5H_4Na)_2 + 2BrCN \longrightarrow Fe(C_5H_4CN)_2.$$

Этил- и иодферроцен с тетрацианэтиленом образуют смесь изомерных нитрилов [541].

Декацианферроцен получен из серебряной соли пентацианциклопентадиена и хлорида железа в ацетонитриле [542, 543].

Весьма разнообразны методы синтеза производных ферроцена, содержащих CN-группу, не связанную с циклопентадиенильным кольцом. N,N-Диметиламиноалкилферроцены при взаимодействии с цианидом натрия или калия замещают аминогруппу на цианидную, образуя нитрилы ферроценилуксусных кислот [171, 240, 398, 429, 430, 544—547], а при взаимодействии с алкилцианидами дают нитрилы β-ферроценилзамещенных пропионовых кислот [150].

$$Fc—CH_2\overset{+}{N}Me_3\bar{J} + KCN \xrightarrow[H_2O]{} Fc—CH_2CN,$$

$$Fc—CH_2\overset{+}{N}Me_3\bar{J} + PhCH_2CN \longrightarrow Fc—CH_2CH(Ph)CN.$$

Осуществлена замена гидроксила [32, 548], хлора [35, 374, 419, 548] и брома [432] на CN-группу.

$$Fc_3CCl \cdot HCl + NaCN \xrightarrow[CH_3OH]{} Fc_3C—CN.$$

Из бисульфитного производного формилферроцена при действии NaCN получен его циангидрин [35].

$$Fc—CHO \xrightarrow[2.\ NaCN]{1.\ NaHSO_3} Fc—C(OH)H—CN.$$

Это же соединение образуется из формилферроцена при действии циангидрина ацетона [55]. Если эту реакцию проводить в присутствии амина, то образуются нитрилы аминоферроценилуксусной кислоты [56]. Аналогично протекают эти реакции и с β-ферроценилакролеином [55, 56].

$$Fc—CHO + Me_2C(OH)CN + R_2NH \longrightarrow Fc—CH(CN)NR_2.$$

Описано цианэтилирование ферроцена [549] и циклопентадиенил-аниона акрилонитрилом в присутствии $FeCl_2$ [550], ведущее к моно- и дизамещенному цианэтилферроцену.

$$Fc—H + CH_2{=}CHCN \xrightarrow{AlCl_3} Fc—CH_2CH_2CN + FeC_{10}H_8(CH_2CH_2CN)_2.$$

Взаимодействие замещенных ферроценилкарбинолов и акрилонитрила приводит к простым эфирам [419].

$$Fe(C_5H_4CH(Me)OH)_2 + CH_2{=}CHCN \longrightarrow Fe(C_5H_4CH(Me)OCH_2CH_2CN)_2.$$

Формилферроцен с ацетонитрилом [551—554] и с *о*-метилбензнитрилом [554] реагирует с образованием оксинитрилов, а с хлорацетонитрилом [555] дает β-ферроценилглицидонитрил.

$$\mathrm{Fc{-}CHO} \begin{cases} \xrightarrow[\mathrm{NaNH_2}]{\mathrm{MeCN}} \mathrm{Fc{-}CH(OH){-}CH_2{-}CN} \\ \xrightarrow[\mathrm{EtONa;\ -60^\circ C}]{\mathrm{ClCH_2CN}} \mathrm{Fc{-}CH{-}CH{-}CN}\ (\text{эпоксид, мостик O}) \end{cases}$$

Аналогично протекает реакция с ацетил-, 1,1′-диацетил-, бензоил-, 1,1′-дибензоил- [552, 554] и винилогом [556] ацетилферроцена.

α,β-Оксинитрилы при обработке $POCl_3$ легко теряют воду, образуя нитрилы непредельных кислот [419, 551, 552, 554].

$$\mathrm{Fc{-}CH(OH)CH_2CN \xrightarrow{POCl_3} Fc{-}CH{=}CHCN.}$$

Нитрил ферроценилакриловой кислоты получен также из формилферроцена по реакции Виттига [350] и при олефинировании ферроцена и хлормеркурферроцена акрилонитрилом в присутствии солей палладия [26, 557].

Из карбометоксиферроцена при действии ацетонитрила в присутствии $NaNH_2$ получен нитрил ферроценоилуксусной кислоты [558]. Аналогично протекает реакция с диметиловым эфиром 1,1′-ферроцендикарбоновой кислоты [558], при восстановлении продукта реакции боргидридом натрия выделен оксинитрил [419, 559]:

$$\mathrm{Fe(C_5H_4COOMe)_2 \xrightarrow[NaNH_2]{MeCN} Fe(C_5H_4COCH_2CN)_2 \xrightarrow{NaBH_4} Fe[C_5H_4CH(OH)CH_2CN]_2.}$$

Нитрилы кетонокислот с ферроценильной группой образуются также из непредельных кетонов при присоединении KCN в воде [171, 258, 259, 288].

Формил- [35, 50, 554], ацетилферроцен [50] и иодметилат N,N-диметиламинометилферроцена [420] реагируют с мононитрилом [35], динитрилом [50, 554], амидонитрилом [554] и карбоэтоксинитрилом [420, 554] малоновой кислоты с образованием ферроценилсодержащих производных малоновой кислоты.

$$\mathrm{Fc{-}CHO + CNCH_2CN \longrightarrow Fc{-}CH{=}C(CN)_2.}$$

Тетрацианэтилен с FcH и FcHgCl дает трицианферроценилэтилен [541].

$$\mathrm{Fc{-}H + (NC)_2C{=}C(CN)_2 \longrightarrow Fc{-}C(CN){=}C(CN)_2.}$$

Для синтеза дициандиферроценилэтилена используют трицианвинилциклопентадиенид таллия [541a].

Три- и тетрацансодержащие производные ферроцена получены из винилферроцена и тетрацианэтилена [59, 560].

$$\mathrm{Fc{-}CH{=}CH_2 + (NC)_2C{=}C(CN)_2 \longrightarrow Fc{-}CH{-}CH_2{-}C(CN)_2{-}C(CN)_2}\ (\text{цикл}) \xrightarrow[\mathrm{CH_3OH}]{\text{нагревание}}$$

$$\longrightarrow \mathrm{Fc{-}CH{=}CH{-}C(CN){=}C(CN)_2}$$

Ферроценилнитрил [87, 561, 562], ферроценилакрилонитрил [87], нитрил ферроценилуксусной кислоты [87] и нитрил β-ферроценил-β-оксипропионо-

вой кислоты [86] с газообразным хлористым водородом образуют имидоэфиры.

$$Fc{-}CN \xrightarrow[ROH,\ C_6H_6]{газ.\ HCl} Fc{-}C(OR){=}NH \cdot HCl.$$

Превращения FcCN описаны в работах [554, 563—565].

Из нитрила ферроценилуксусной кислоты при действии BuLi в эфире образуется дилитиевое производное [566, 567], которое реагирует с моногалогеналкилами и дихлорэтаном.

$$Fc{-}CH_2CN \xrightarrow{n\text{-}BuLi} Fc{-}CLi_2{-}CN \begin{cases} \xrightarrow{RX} Fc{-}CR_2{-}CN \\ \xrightarrow{ClCH_2CH_2Cl} Fc{-}C(CN)\text{(циклопропан)} \end{cases}$$

Взаимодействие нитрила ферроценилуксусной кислоты с метилмагнийхлоридом приводит к ферроценилкетимину и нитрилу 2-амино-2,4-диферроценилкротоновой кислоты [567a].

$$Fc{-}CH_2CN \xrightarrow[2.\ MeOH]{1.\ MeMgCl} Fc{-}CH{=}C{=}NH \longrightarrow Fc{-}C(CN){=}C(NH_2)CH_2{-}Fc.$$

Нитрилы замещенной ферроценилуксусной кислоты получены при действии натрия или амида натрия и затем иодистого метила на $FcCH_2CN$ [568] и $Fe(C_5H_4COCH_2CN)_2$ [419].

$$Fc{-}CH_2CN \xrightarrow[2.\ MeJ]{1.\ NaNH_2/NH_3} Fc{-}CMe_2{-}CN.$$

Замещенные нитрилы ферроценилуксусной кислоты с BuLi дают кетоны или алкилферроцены [566, 567].

$$Fc{-}CR_2{-}CN \xrightarrow[-t\,°C]{n\text{-}BuLi} Fc{-}CR_2{-}COBu.$$

При хроматографировании на колонке с Al_2O_3 $FcCH_2CN$ превращается в диферроценилкетон [548].

Из $FcCH_2CN$ при действии спирта в присутствии хлорного железа получен $FcCH(OR)CN$ [569]:

$$Fc{-}CH_2CN + ROH \longrightarrow Fc{-}CH(OR){-}CN. \qquad R = H,\ Me,\ Et.$$

Описана конденсация $FcCH_2CN$ с ароматическими альдегидами в присутствии алкоголята натрия [77, 95].

$$Fc{-}CH_2CN \xrightarrow[EtONa]{ClC_6H_4CHO} Fc{-}C(CN){=}CHC_6H_4Cl \xrightarrow[AlCl_3]{MeCOCl}$$

$$\longrightarrow Fe[C_5H_4{-}C(CN){=}CHC_6H_4Cl][C_5H_4{-}COMe] \xrightarrow[EtOH]{NaOH} Fe[C_5H_4{-}CH(CN){-}CH(C_6H_4Cl){-}CH_2CO{-}C_5H_4]$$

$FcCH_2CN$, подобно FcCN [570], образует с $TiCl_4$, $TiBr_4$, $SnCl_4$, $ZrCl_4$ комплексы состава 1 : 1 [571].

Для β-ферроценил-β-хлоракрилонитрила осуществлены следующие реакции [572]:

$$Fc{-}CCl{=}CH{-}CN \begin{cases} \xrightarrow{NH_2OH} Fc{-}CCl{=}CH{-}C({=}NOH)H \\ \xrightarrow{n\text{-}BuLi} Fc{-}C{\equiv}C{-}CN \xrightarrow{Et_2NH} Fc{-}C(NEt_2){=}CH{-}CN \\ \xrightarrow{RONa} Fc{-}C(OR){=}CH{-}CN \xrightarrow{H^+} Fc{-}C(O){-}CH_2{-}CN \end{cases}$$

Непредельные оксинитрилы образуют с карбонилами железа олефиновые комплексы [131, 556].

$$Fc{-}CH{=}CH{-}C(OH)Me{-}CH_2CN \xrightarrow[CuSO_4 \cdot 5H_2O]{Fe_3(CO)_{12}} Fc{-}CH{=}CH{-}C(O){-}CH_3 +$$

$$+ Fc{-}CH{=}CH{-}CMe{=}CH{-}CN + Fc{-}CH{=}CH{-}C(Me){=}CH{-}CN \cdot Fe(CO)_3 + MeCN.$$

Из нитрилов ферроценового ряда получены кислоты [104, 123, 171, 240, 258, 259, 350, 374, 379, 398, 429, 430, 432, 539, 545, 547], амиды [420, 432, 502, 539, 540, 564, 573], сложные эфиры [263, 419] и амины [35, 379, 429, 567, 569, 574, 575].

Сложные эфиры кислот ферроценового ряда получены при этерификации кислот [35, 291, 319, 320, 374, 390, 395, 497, 576—578], при действии диазометана [96, 104, 152, 223, 226, 227, 259, 352, 374, 376, 377, 387, 398, 410, 432, 435, 436, 539, 579—584], дифенилдиазометана [585], из хлорангидридов кислот и спирта [12, 123], из натриевой соли кислот и диметилсульфата [586], из ферроценилкарбинолов и хлорангидридов кислот [240, 476], по реакции Реформатского [19, 64, 85, 290, 348, 349, 405, 406]. Ацилирование ферроцена хлорангидридами кислот, содержащих карбоэтоксильную группу (см. гл. 3, раздел II.А и II.В), конденсация производных ферроцена со сложными эфирами, олефинирование ферроцена и хлормеркурферроцена в присутствии солей палладия [26, 557] также приводит к сложным эфирам. При облучении ферроцена в растворе этанол—галогеналкан выделен карбоэтоксиферроцен [587]. Описано получение 1,1'-дикарбоэтоксиферроцена из циклопентадиена натрия, метилформиата и хлористого железа [7]. Из ацетилферроцена и ортомуравьиного эфира наряду с другими продуктами выделен карбоэтоксиферроцен [225]. Этиловый эфир ферроценилакриловой кислоты получен по реакции Виттига из формилферроцена [92, 350]. Такого же типа эфиры образуются из ацилферроценов и металлированных карбоалкоксиметилфосфонатов [17, 74, 176, 194, 407, 408].

Для сложных эфиров ферроценового ряда описан гидролиз [64, 74, 85, 104, 259, 290, 291, 297, 348, 350, 386, 387, 395, 398, 403, 405, 406, 408, 420—425, 427, 433, 496, 497, 501, 539, 583, 586], восстановление карбоалкоксильной группы до спиртовой [246, 341, 374, 395, 433, 435, 436, 501], альдегидной [588], метильной [104, 341, 520, 589], реакции переэтерификации [367, 390, 584, 590]. При восстановлении сложных эфиров γ-кетонокислот ферроценового ряда получены лактоны [35, 246]. Карбоэтоксиферроцен сульфируется [386], ацилируется [299], цианируется [387], арилируется [591] в свободное циклопентадиенильное кольцо. С магний- и литийорганическими соединениями FcCOOMe и $Fe(C_5H_4COOMe)_2$ образуют спирты или кетоны [89, 246, 341, 580].

$$Fc{-}C({=}O){-}C_6F_5 \xleftarrow{C_6F_5MgCl} Fc{-}COOMe \xrightarrow{m\text{-}CF_3C_6H_4MgBr} Fc{-}C(C_6H_4CF_3\text{-}m)_2OH.$$

С кремнийсодержащими реактивами Гриньяра также возможно образование двух продуктов [592].

Метиловый эфир ферроценилуксусной кислоты при действии MnO_2 окисляется до кетонокислоты [123].

$$Fc{-}CH_2COOMe \xrightarrow{MnO_2} Fc{-}C(O){-}COOMe.$$

Из эфиров ферроценкарбоновой и 1,1′-ферроцендикарбоновой кислот и пропаргилового спирта при действии иодида меди получены соответствующие ацетилениды меди [516].

$$Fc{-}COOCH_2{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{CuJ} Fc{-}COOCH_2{-}C{\equiv}C{-}Cu.$$

Сложные эфиры β-оксикислот ферроценового ряда используются для получения алифатических [64] и непредельных кислот [19].

Описана ацилоиновая конденсация $Fe[C_5H_4(CH_2)_nCOOR]_2$ [412].

$$Fe[C_5H_4{-}(CH_2)_nCOOR]_2 \xrightarrow{Na} Fe\begin{cases}C_5H_4{-}(CH_2)_n{-}C{=}O \\ C_5H_4{-}(CH_2)_n{-}CH{-}OH\end{cases} \qquad n = 2 \div 4.$$

III. СПИРТЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Оксиферроцен получен гидролизом ацетоксиферроцена (см. гл. 9 и 16) [535, 593]. Он, подобно фенолу, обладает слабыми кислотными свойствами, легко выделяется из щелочных растворов при пропускании углекислого газа, при хранении на воздухе разлагается. $K_a=6{,}9\cdot10^{-11}$ в 5%-ном водном этаноле при 17 °C (для фенола в тех же условиях $K_a=1{,}2\cdot10^{-10}$).

$$FcOCOCH_3 \xrightarrow[2.\ CO_2]{1.\ H_2O,\ NaOH} Fc{-}OH \begin{cases}\xrightarrow{PhCOCl} Fc{-}OCOPh \\ \xrightarrow{(MeO)_2SO_2} Fc{-}OMe\end{cases}$$

Оксиферроцен хорошо бензоилируется по Шоттен—Бауману и метилируется диметилсульфатом, получены и другие его простые и сложные эфиры [535, 593, 594]. Перегруппировка Кляйзена для аллилового эфира оксиферроцена не идет [594].

1,1′-Оксиацетилферроцен, $HOC_5H_4FeC_5H_4COCH_3$, синтезирован аналогично оксиферроцену; на воздухе он несколько устойчивее, чем оксиферроцен, но легко окисляется в растворах [595].

1,1′-Диоксиферроцен, $Fe(C_5H_4OH)_2$, получен гидролизом 1,1′-диацетоксиферроцена; выделяется из щелочных растворов пропусканием углекислого газа. 1,1′-Диоксиферроцен неустойчив на воздухе, в то время как его простые и сложные эфиры вполне стабильны [535, 594]. При окислении диоксиферроцена кислородом воздуха получается димер циклопентадиенона [535, 594].

$$Fe(C_5H_4{-}OH)_2 \xrightarrow{O_2} C_5H_4O \longrightarrow (C_5H_4O)_2$$

Гомолог диоксиферроцена — 1,1′-диокси-3,3′-диметилферроцен — синтезирован из 3-метил-2-циклопентанона и $FeCl_2$ [596].

Многочисленные спирты ферроценового ряда, в которых OH-группа не связана с Cp-кольцом, не рассматриваются, так как в их свойствах нет ничего специфического, кроме ферроценилкарбинолов $FcCR_2OH$. Они описаны

в гл. 12 вместе с другими ферроценилметильными соединениями. Получение спиртов восстановлением альдегидов, кетонов и кислот см. в разделах I.А.б, I.Б.б и II.Б. Синтез ферроценилфенолов см. в гл. 3, разделы VII.А и VII.Б.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sandström J., Seita J.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 108, p. 371.
2. *Rinehart K. L., Jr., Ellis A. F., Michejda C. J., Kittle P. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4112.
3. *Schmitt G., Oxman S., Hoffmann B., Fleischhauer J.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 179.
4. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Цискаридзе Т. Т.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, р. 2209.
5. *Goldberg S. I., Loeble W. D.* — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 2971.
5а. А. с. 175857 (ČSSR)/ Holeček J., Klikorka J., Handlir K., Mraz V., C 07F 17/02, Z 178857; РЖХим, 1980, 1Н107П; А. с. 175900 (ČSSR)/ Holeček J., Klikorka J., Haudlir K., Mraz V., C 07F 17/02, Z 175900; РЖХим, 1980, 1Н107П.
6. *Schlögl K., Walser M.* — Tetrahedron Letters, 1978, p. 5885.
7. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4604.
8. *Barr T. H., Lentzner H. L., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 6001.
9. *Moise C., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1182; C. A., 1969, vol. 71, 61526.
10. *Tirouflet J., Moise C., Champetier M. G.* — Compt. rend., 1966, vol. C262, p. 1889.
11. *Marr G., Rockett B. W., Rushworth A.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 141.
12. *Goldberg S. I.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 482.
13. *Schlögl K., Egger H.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1964, Bd. 676, S. 76.
14. *Egger H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 1750.
14а. *Heaney E. K., Logar S. R., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 229.
15. *Махсумов А. Г., Насриддинов Т. Ю., Сладков А. М.* — ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1764.
16. *Махсумов А. Г., Насриддинов Т. Ю.* — Там же, с. 568.
17. *Витталь Э. Э., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 590.
18. *Sevenair J. P., Lewis D. H., Pouder B. W.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 34, p. 4061.
19. *Rosenblum M., Abbate F. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4178.
20. *Schlögl K., Steyrer W.* — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 1520.
21. *Rosenblum M., Brawn N., Papenmeier J., Applebaum M.* — J. Organometal. Chem., 1966, vol. 6, p. 173.
22. *Barr T. H., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 3219.
23. *Rosenblum M., Brawn N. M., Clappenelli D., Tancrede J.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 469.
24. *Ликсандру Т. С.* — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 1991.
25. *Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Сватенко П. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 127; РЖХим, 1975, 3Ж400.
26. *Kasahara A., Izumi T., Saito G.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 895; РЖХим, 1972, 17Ж430.
27. *Hauser C. R., Lindsay J. K.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 906.
28. *Schlögl K., Fried M., Falk H.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 576.
29. *Dixneuf P., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 2164; C. A., 1969, vol. 71, 81498.
30. *Dabard R., Dixneuf P.* — Compt. rend., 1967, vol. C265, p. 324.
31. *Falk H., Haller G., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 592.
32. *Peet J. H., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 106.
33. *Marr G., Huut T.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 1070.
34. *Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L.* — Chem. and Ind., 1957, p. 209.
35. *Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G. W.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3416.
36. *Yamakawa K., Hisatome M.* — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 4483.
37. *Vowinkel E.* — Angew. Chem., 1974, Bd. 86, S. 317; РЖХим, 1974, 18Ж217.
38. *Schlögl K., Mohar A.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 861.
39. *Boichard J., Monin J. P., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 851; C. A., 1963, vol. 59, 11553.
39а. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н., Баран А. М.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 902.
40. *Schlögl K., Fried M.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 558.
41. *Wiles D. M., Suprunchuk T.* — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 1865.
42. *Riemschneider R., Helm D.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1961, Bd. 646, S. 10.
43. *Гольдин Г. С., Балабина Т. А., Трынкина Т. В., Ушакова А. Н.* — ЖОХ, 1973, с. 43, с. 1271.
44. *Боев В. И., Домбровский А. В.* — Там же, 1976, т. 46, с. 626.

45. *Osman A. M., El-Maghraby M. A., Hassan Kh. M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 2221.
46. *Izumi H.* — Matsushita Elec. Works. Techn. Rept., 1974, p. 21; РЖХим, 1975, 22С390.
47. Pat. 7500033 (Jap.), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 179309.
48. *Cais M., Ashkenazi P., Dani S., Gottlieb J.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 124, p. 49.
49. *Титов А. И., Лисицына Е. С., Шемтова М. Р.* — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 341.
50. *Kenkichi Sonogashira, Nobue Hagihara.* — Koguo Kagaku Zasshi, 1963, vol. 66, p. 1090; C. A., 1965, vol. 62, 7794.
51. Pat. 1235925 (BRD), 1967; Auszüge ans den Patentanmeldungen, 1967, N 10, S. 750.
52. *Duxneuf P., Dabard R.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 37, p. 167.
53. *Jutz C.* — Tetrahedron Letters, 1959, N 21, p. 1.
54. *Barben I. K.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 1827.
55. *Домбровский А. В., Витталь Э. Э.* — В кн.: Тез. докл. Укр. респ. конф. по орган. химии, 1973 г. Ужгород. 1974, с. 69; *Домбровский А. В., Витталь Э. Э.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1982.
56. *Витталь Э. Э.* — Там же, 1975, т. 45, с. 1872.
57. *Reuter M. J., Damrauer R.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 82, p. 201.
58. *Moise C., Mugnier Y.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 1382; РЖХим, 1973, 20Ж16.
59. *Berger K. B., Biehl E. R., Reeves P. C.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 477.
60. *Schlögl K., Mohar A.* — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 219.
61. Pat. 3751441 (USA), 1973; C. A., 1973, vol. 79, 105416; РЖХим, 1973, 10Н96П.
62. *Don Kaufman, Kupper R.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1438.
63. *Соколова Е. Б., Чалых Г. П., Маликова Т. А.* и др. — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1333.
64. *Rosenblum M., Baneryee A. K., Danieli N.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 316.
65. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Лейзерах В. С.* — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 1594.
66. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2061.
67. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Там же, 1966, с. 556.
68. *Bozak R. E., Riley R. G., Fawns W. P., Javaheripour H.* — Chem. Letters, 1977, p. 167; РЖХим, 1974, 14Ж67.
69. *Moise C., Sautrey D., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 4562; РЖХим, 1972, 12Ж41.
70. *Furdik M., Dzurilla M., Toma Š., Suchý J.* — Acta Fac. rerum. natur. Univ. comen. Chim., 1964, sv. 8, s. 569; РЖХим, 1965, 6Ж389.
71. *Kono H., Sniga M., Motoyama I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 3273.
72. *Kono H., Sniga M., Motoyama I., Hata K.* — Ibid., 1970, vol. 43, p. 1435.
73. *Falk H., Grubmayr K., Hofer O.* — Monatsh. Chem., 1975, Bd. 106, S. 301.
74. *Витталь Э. Э., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 623.
74а. *Watanabe H., Ito K., Hakanishi F.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1349.
75. *Toma Š.* — Chem. zvěst., 1965, sv. 19, s. 703.
76. *Toma Š., Perjessy A.* — Ibid., 1969, sv. 23, s. 343.
77. *Toma Š., Salisova M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. 191.
78. *Коридзе А. А., Вишнякова Т. П., Эляшберг М. Е.* — ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 1712.
79. *Шершун В. Г., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* — Там же, 1970, т. 6, с. 630.
80. *Nakamura A., Kim Pu-Jun, Hagihara N.* — J. Organometal. Chem., 1965, vol. 3, p. 355.
81. *Reeve W., Group E. F., Jr.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 122.
82. *Furdik M., Toma Š., Dzurilla M., Suchý J.* — Chem. zvěst., 1964, sv. 18, s. 607.
83. *Ушенко И. К., Жихарева К. Д., Родова Ф. З.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 798.
84. *Popp F. D., Moynahan E. B.* — J. Heterocycl. Chem., 1974, vol. 11, p. 267; РЖХим, 1974, 19Ж372.
85. *Da Re P., Sianesi E.* — Experientia, 1965, vol. 21, p. 648; C. A., 1965, vol. 63, 18146.
86. *Хассан Х. М., Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Швехгеймер Г. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1590.
87. *Наметкин Н. С., Швехгеймер Г. А., Тюрин В. Д.* и др. — В кн.: Тез. докл. V Междунар. конгр. по металлоорган. химии (Москва, 16—21 августа 1971 г.). М.: Наука, 1971, т. 2, с. 361.
88. *Furdik M., Toma Š., Suchý J., Dzurilla M.* — Chem. zvěst., 1962, sv. 16, s. 719.
89. *Barker C. C., Hallas G., Thoruber M. N.* — J. Chem. Soc., 1965, p. 5759.
90. *Barr T. H., Watts W. E.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 861.
91. *Drefahl G., Plötner G., Winnefeld I.* — Chem. Ber., 1962, Bd. 95, S. 2788.
92. *Horspool W. M., Sutherland R. G.* — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 3453.
93. *Домбровский А. В., Гринев Г. А., Витталь Э. Э., Домбровский В. А.* — Методы получения хим. реактивов и препаратов, 1971, т. 23, с. 141; РЖХим, 1972, 6Ж633.

94. *Соколов Б. Ф.* — В кн.: Нефть и газ и их продукты. М., 1971, с. 152; РЖХим, 1972, 7Ж563.
95. *Hauser C. R., Cain C. E.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 2007.
96. *Schlögl K., Walser M.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 840.
97. *Kovar R. F., Rausch M. D.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
98. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2764; РЖХим, 1974, 8Ж471.
99. *Coyle J. D., Marr G.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. 153.
100. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2760; C. A., 1974, vol. 81, 119557.
101. *Schlögl K., Mohar A., Peterlik M.* — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 921.
102. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 189.
103. *Sato M., Koga M., Motoyma I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 1142.
104. *Lehner H., Schlögl K.*— Monatsh. Chem., 1970, Bd. 101, S. 895.
105. *Pauson P. L., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1963, p. 2990.
106. Pat. 2821512 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 6842.
107. *Wolf L., Hennig H.* — Ztschr. Chem., 1963, Bd. 3, S. 469.
108. *Паушкин Я. М., Бочаров Б. В., Смирнов А. П.* и др. — Пласт. массы, 1964, № 9, с. 3.
109. *Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 76.
110. *Gubin S. P., Lubovich A. A.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 183.
111. *Cais M., Feldkimel M.* — Tetrahedron Letters, 1961, p. 440.
112. Pat. 3138625 (USA), 1964; C. A., 1964, vol. 61, 9530.
113. *Touchard D., Dabard R.* — Compt. rend., 1972, vol. C275, p. 841.
114. *Hallgren J. E., Eschbach C. S., Seyferth D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 2547.
115. *Seyferth D., Williams G. H.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 38, p. C11.
116. *Kalish R., Steppe T. V., Walser A.* — J. Med. Chem., 1975, vol. 18, p. 222; C. A., 1975, vol. 82, 164809.
117. *Hisatome M., Koshikawa S., Yamakawa K.* — Chem. Letters, 1975, p. 789.
118. *Rausch M. D., Siegel A.* — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 4545.
119. *Schlögl K., Šried M.* — Tetrahedron Letters, 1963, p. 1473.
120. *Yamakawa K., Hisatome M., Sako Y., Ichida S.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 93, p. 219.
121. *Carty P., Dove M. F. A.* — Ibid., 1971, vol. 28, p. 125.
122. *Goldberg S. I., Matteson R. L.* — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 2926.
123. *Goldberg S. I., Keith L. H.* — J. Chem. Eng. Data, 1964, vol. 9, p. 250; C. A., 1964, vol. 61, 12034.
124. *Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S.* et al. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 96, p. 275.
125. *Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Федин Э. И., Петровский П. В.* — В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. М.: Наука, 1975, № 2, с. 98; РЖХим, 1976, 4В112.
126. *Boichard M. M. J., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1482.
127. *Goldberg S. I., Breland J. G.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 1499.
128. *Toma S., Salisova M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 55, p. 371.
129. *Shiga M., Motoyama J., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1891.
130. *Наметкин Н. С., Нехаев А. И., Тюрин В. Д., Донцова В. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 959.
131. *Nametkine N. S., Tyurine V. D., Nekhaev A. I.* et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 377; C. A., 1976, vol. 84, 135783; РЖХим, 1976, 15В102.
132. *Abram T. S., Watts W. E.* — Ibid., 1975, vol. 87, p. C39.
133. *Abram T. S., Watts W. E.* — Synth. and React. Inorg. Metal-org. Chem., 1976, vol. 6, p. 31.
134. *Abram T. S., Watts W. E.* — Chem. Communs, 1974, p. 857.
135. *Schlögl K., Egger H.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 376.
136. *Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 40.
137. *Schiga M., Kono H., Motoyama I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 798.
138. *Popp F. D., Moynahan E. B.* — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 454.
139. *Bruce M. I., Melvin M. J.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2107.
140. *Slocum D. W., Koonsvitsky B. P.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 3664.
141. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Корнева Л. М., Кумполова М. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, p. 2642.
142. *Kasahara A., Izumi T., Ohnishi S.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 951.
143. *Rausch M. D., Pryge C. A.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 26, p. 141.
144. *Reed S. F., Jr., Hill W. E.* — J. Polym. Sci. A-1, 1972, vol. 10, p. 937.
145. Pat. 2503967 (BRD), 1975; C. A., 1976, vol. 84, p. 44367.
146 *Pannell K. H., Cassias J. B., Crawford G. M., Flores A.* — Inorg. Chem., 1976, vol. 15, p. 2671.

147. *Несмеянов А. Н.*, *Перевалова Э. Г.*, *Леонтьева Л. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2645.
148. *Novak R. W.*, *Stevens T. E.*, *Howard M.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 1699.
149. *Bieber T. I.*, *Dorsett M. T.* — Ibid., 1964, vol. 29, p. 2028.
150. *Decombe J.*, *Dormond A.*, *Pavoux J. P.* — Compt. rend., 1964, vol. 259, p. 4289.
151. *Slocum D. W.*, *Marchal R. L.*, *Jones W. E.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 72, p. 227.
152. *Wolf L.*, *Beer M.* — Naturwissenschaften, 1957, Bd. 44, S. 442.
153. *Weinmayr V.* — Ibid., 1958, Bd. 45, S. 311.
154. *Имаи Хирому*, *Яэхаси Йосикацу.* — J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Soc., 1970, vol. 91, p. 452; РЖХим, 1970, 23В219; *Шевчик А. М.*, *Лосев Ю. П.*, *Паушкин Я. М.* — В кн.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 136.
155. *Imai Hiromu*, *Ota Tadamasa.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 47, p. 2497; РЖХим, 1975, 7В141.
156. *Cain C. E.*, *Mashburn A.*, *Jr.*, *Haiser C. R.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1030.
157. *Lacan M.*, *Rapic V.* — Croat. chem. acta, 1970, knj. 42, s. 411.
158. *Hauser C. R.*, *Cain C. E.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 1142.
159. *Вишнякова Т. П.*, *Власова И. Д.*, *Еремина И. А.* — ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1837.
160. *Lacan M.*, *Sarac-Arneri R.* — Croat. chem acta, 1971, knj. 43, s. 215.
160a. *Salisova M.*, *Toma S.*, *Solcaniova E.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 132, p. 419.
161. *Schlögl K.*, *Mechtler H.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 150.
162. *Rausch M. D.*, *Coleman L. E.*, *Jr.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 107.
163. *Patin H.*, *Mourot D.* — Compt. rend., 1975, vol. C281, p. 737.
163a. *Боев В. И.*, *Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 1892.
164. *Arimoto F. S.*, *Haven A. C.*, *Jr.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6295.
165. *Dabard R.*, *Gautheron B.* — Compt. rend., 1962; vol. 254, p. 2014; C. A., 1962, vol. 57, p. 8611.
166. *Weliky N.*, *Gould E. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2742; *Боев В. И.*, *Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 1892.
167. *Patin H.* — Tetrahedron Letters, 1974, p. 2893.
168. *Rausch M.*, *Vogel M.*, *Rosenberg H.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 903.
169. *Allenmark S.*, *Grundstrom A.* — Chem. scr., 1973, vol. 4, p. 69; РЖХим, 1974, 1Ж394.
170. *Lacan M.*, *Rapie V.* — Croat. chem. acta, 1974, knj. 46, s. 51; РЖХим, 1975, 3Ж401.
171. *Tirouflet J.*, *Gautheron B.*, *Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 96; C. A., 1965, vol. 62, 16294; РЖХим, 1966, 6Ж417.
172. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1976, т. 89, с. 100.
173. *Mourot D.*, *Patin H.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 89.
174. *Dabard R.*, *Patin H.* — Compt. rend., 1966, vol. C263, p. 1153; РЖХим, 1967, 8Ж456.
175. *Hauser C.*, *Lindsay J. K.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 482.
176. *Витталь Э. Э.*, *Домбровский В. А.*, *Гринев Г. В.*, *Домбровский А. В.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1972, т. 15, с. 874; РЖХим, 1972, 21Ж462.
177. *Wilkus E. V.*, *Rauscher W. H.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 2889.
178. *Furdik M.*, *Elecko P.*, *Kovač S.* — Chem. zvěst., 1965, sv. 19, s. 371.
179. *Несмеянов А. Н.*, *Кочеткова Н. С.*, *Вильчевская В. Д.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1990.
180. *Rosenblum M.*, *Woodward R. B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 5443.
181. *Sugiyama N.*, *Teitei T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 1423.
182. *Alper H.*, *Brown S. J.*, *Jaffe K. P.* — Org. Prep. and Procedures, 1970, vol. 2, p. 167.
183. *Mashburn T. A.*, *Cain C. E.*, *Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1982.
184. *Furdik M.*, *Toma Š.*, *Suchý J.* — Chem. zvěst., 1961, sv. 15, s. 789.
185. *Воронков М. Г.*, *Филиппова А. Х.*, *Дубинская Э. И.*, *Прокопьева Г. А.* — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 706.
186. *Akio Sonoda*, *Ichiro Moritani*, *Takahiro Saraie*, *Toru Wada.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2943.
187. *Nonoyama M.* — Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 1976, vol. 12, p. 709.
188. *Yoshimori Omote*, *Rynichiro Kobayashi*, *Noboru Sugiyama.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 2896.
189. Rocz. Chem., 1970, sv. 44.
190. *Damrauer R.*, *Rutledge T. E.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 3330.
191. *Omota Yoshimori*, *Kobayashi Rynichiro*, *Nakada Yoshio*, *Sugiyama Noboru.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3315.
192. *Паушкин Я. М.*, *Шевчик А. М.* — Изв. БССР. Сер. хим., 1973, с. 95; РЖХим, 1973, 20Ж332.
193. *Паушкин Я. М.*, *Шевчик А. М.*, *Романовская Л. П.* — ДАН СССР, 1974, т. 214, с. 114.
194. *Horspool W. M.*, *Sutherland R. G.*, *Thomson B. J.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1558.
195. А. с. 387997 (СССР)/ Козлов Н. С., Каленников Е. А.; РЖХим, 1974, 10Н153П.
196. *Schlögl K.*, *Egger H.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 1054.
197. *Hauser C. R.*, *Pruett R. L.*, *Mashburn T. A.*, *Jr.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1800.

15 Заказ № 2079

198. *Jutz Ch., Wagner R.-M., Kraatz A., Lobering H.-G.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1975, S. 874; РЖХим, 1976, 8Ж286.
199. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1554.
200. *Lewis D. H., Neal M. C., Ponder B. W.* — Synth. Communs, 1972, vol. 2, p. 93; РЖХим, 1972, 17Ж431.
201. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1550.
202. *Horspool W. M., Sutherland R. G.* — Chem. Communs, 1967, p. 240.
203. *Horspool W. M., Stanley P., Sutherland R. G.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1365.
204. *Hauser C. R., Mashburn T. A., Jr.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1795.
205. *Furdik M., Elecko P., Toma Š., Suchý J.* — Chem. zvěst., 1960, sv. 14, s. 501.
206. Pat. 1361470 (France), 1964; C. A., 1965, vol. 63, 13461.
207. *Neuse E. W., Crossland R. K.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 385.
208. *Omori Mamoru, Kurono Masayasu, Yajima Seishi.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 1291.
209. *Habib M. J. A., Park J., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., C, 1970, p. 2556.
210. *Furdik M., Toma Š., Suchý J.* — Chem. zvěst., 1962, sv. 16, s. 449.
211. *Furdik M., Toma Š.* — Ibid., 1966, sv. 20, s. 3.
212. *Furdik M., Elecko P., Kovač S.* — Ibid., 1967, sv. 21, s. 501.
213. *Elecko P., Solcaniova E., Toma Š.* — Ibid., 1975, sv. 29, s. 411.
214. Pat. 1158279 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, C2, XI-12, с. 8.
215. *Dabard R., Patin H.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2158; РЖХим, 1974, 2Ж452.
216. *Furdik M., Toma Š., Suchý J., Elecko P.* — Chem. zvěst., 1961, sv. 15, s. 45.
217. *Barr T. H., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 9, p. P3.
218. *Toma S., Salisova M.* — Ibid., 1973, vol. 57, p. 199.
219. *Pauson P. L., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1962, p. 3880.
220. *Kono H., Sniga M., Motoyoama I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 3267.
221. Pat. 3874957 (USA), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 63048.
222. *Dormond A., Decombe J.* — Compt. rend., 1968, vol. C267, p. 693.
223. *Rinehart K. L., Curby R. I., Sokol P. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3420.
224. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 667.
225. *Sasaki J., Pittman C. U., Jr.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 3723.
226. *Touchard D., Dabard R.* — Tetrahedron Letters, 1972, p. 5005.
227. *Schlögl K., Peterlik M., Seiler H.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1309.
228. *Schlögl K., Seiler H.* — Ibid., 1960, Bd. 91, S. 79.
229. *Furdik M., Toma Š., Suchý J.* — Chem. zvěst., 1961, sv. 15, s. 547.
230. *Elecko P.* — Ibid., 1969, sv. 23, s. 198.
231. *Livar M., Salisová M., Toma Š.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1975, vol. 40, p. 415; C. A., 1975, vol. 83, p. 77994.
232. *Elecko P.* — Acta Fac. rerum. natur. Univ. comen. Chim., 1967, sv. 21, s. 49; C. A., 1976, vol. 85, 5849.
233. Pat. 109978 (DDR), 1974; РЖХим, 1976, 1Н124П.
234. *Winstead J. A.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1271.
235. *Elecko P., Solcaniová E., Toma Š.* — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, s. 396.
236. *Toma Š., Salisovă M.* — Acta Fac. rerum. natur. Univ. comen. Chim., 1975, sv. 21, s. 59; C. A., 1976, vol. 84, 164981.
237. *Elecko P.* — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 212.
238. *Furdik M., Toma Š.* — Ibid., 1966, sv. 20, s. 326.
238a. *Калинкин М. И., Коломникова Г. Д., Пузанова В. Е.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1852.
239. *Mc Manus S. P.* — J. Ala Acad. Sci., 1969, vol. 40, p. 90.
240. *Pittman C. U., Jr., Voges R. L., Jones W. R.* — Macromolecules, 1971, vol. 4, p. 291.
241. *Hon F. H., Tidwell T. T.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1782.
242. *Gokel G. W., Shepherd J. P., Weber W. P.* — Ibid., 1973, vol. 38, p. 1913.
243. *Broussier R., Gautheron B.* — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 1814; C. A., 1976, vol. 84, 179508; РЖХим, 1976, 7Ж475.
244. *Huffman J. W., Rabb D. J.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3588.
245. *Pittman C. U., Jr., Surynarayanan B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 7916.
246. *Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1976, p. 804.
247. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 185.
248. *Patin H.* — Compt. rend., 1970, vol. C270, p. 243; РЖХим, 1970, 15Ж70.
249. *Winslow E. C., Brewster E. W.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 2982.
250. Pat. 1143796 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, C2, XI—27, с. 8.
251. *Woods T. A., Boyd T. E., Beihl E. R., Reevs P. C.* — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 2416.
252. *Abram T. S., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. I, 1975, p. 113.

253. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 177.
254. *Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Касумов Ш. Г.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1368.
255. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Nikitina T. V.* — Tetrahedron Letters, 1960, N 13, p. 1.
256. *Gautheron B., Broussier R.* — Compt. rend., 1973, vol. C276, p. 895.
257. *Gautheron B., Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3636; РЖХим, 1972, 8Ж588.
258. *Letourneux J.-P., Gautheron B., Broussier R.* — Compt. rend., 1974, vol. C278, p. 925.
258а. *Несмеянов А. Н., Баран А. М., Постнов В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2828.
259. *Letourneux J.-P., Gautheron B., Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2171; РЖХим, 1976, 12Ж448.
260. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 938.
261. *Наметкин Н. С., Нехаев А. И., Тюрин В. Д.* — Там же, 1974, с. 890.
262. *Yamakawa K., Moroe M.* — Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 3615.
263. *Решетова М. Д., Ярышева Л. М., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2196.
264. *Abram T. S., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1975, p. 116.
265. *Сосин С. Л., Антипова Б. А., Ежова Т. М.* и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18, с. 34.
266. *Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S., Malkova A. I.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 96, p. 271.
267. *Чуранов С. С., Тихонина Н. А.* — Вестн. МГУ. Сер. хим., физ.-мат. и естеств. наук, 1975, т. 16, с. 597.
268. *Riemschneider R., Hem D.* — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 155.
269. *Lacan M., Ibrisagic Z.* — Croat. chem. acta, 1974, vol. 46, p. 107; РЖХим, 1975, 9Б1515.
270. *Moffett L. R., Jr.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 3726.
271. *Goldberg S. I., Bailey W. D.* — J. Amer. Chem., Soc., 1969, vol. 91, p. 5685.
272. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2413; РЖХим, 1974, 7Ж513.
273. *Зимакова Е. А., Чернышев Е. А.* — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 1132.
274. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2756; РЖХим, 1974, 7Ж514.
275. *Patin H., Dabard R.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 4971.
276. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2824.
277. *Patin H.* These doct. Sci. Phys. Univ. Rennes, 1972. 179 p.; РЖХим, 1975, 5Ж392.
278. *de Belder A. N., Bourne E. J., Pridham J. B.* — J. Chem. Soc., 1964, p. 5486.
279. *Joung E. J.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1312.
280. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А.* — ДАН СССР, 1956, т. 107, с. 262.
281. Pat. 864197 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 17647.
282. Pat. 898633 (Gr. Brit.), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 15156.
283. Pat. 869504 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 24790.
284. Pat. 3109852 (USA), 1963; *Johnson J. C.* Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., Pt II) Park Ridge. N. L.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 248.
285. *Schlögl K., Pelousek H.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1962, Bd. 651, S. 1.
286. *Rausch M. D., Adams D. L.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 4144.
287. *Kimny T., Moise C., Tainturier G.* — Compt. rend., 1974, vol. C278, p. 1157; РЖХим, 1974, 21Ж462.
288. *Gautheron B., Broussier R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 1384; C. A., 1973, vol. 79, 78927.
289. *Abbayes H.* — Compt. rend., vol. C273, p. 1009.
290. *Dormond A., Decombe J.* — Ibid., 1966, vol. C263, p. 149.
291. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 195.
292. *Gautheron B., Tirouflet J., Boichard J.* — Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 658; C. A., 1967, vol. 67, 11569.
293. Pat. 1396273 (France), 1964; C. A., 1965, vol. 63, 7045.
294. *Thomson I. B.* — Chem. and Ind., 1959, p. 1122.
295. *Boichard J., Delepine M.* — Compt. rend., 1961, vol. C253, p. 2702.
296. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1961, т. 138, с. 390.
297. *Tainturier G., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 595.
298. *Neuse E. W., Quo E., Howells W. G.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 4071.
299. *Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1901.
300. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А.* — ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 605.
301. Pat. 864198 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 17647.
302. Pat. 819108 (Gr. Brit.), 1959; C. A., 1960, vol. 54, 7732.
303. *Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1866.

304. *Huffman J. W., Core J. F.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
305. *Bublitz D. E.* — Canad. J. Chem., 1964, vol. 42, p. 2381.
306. *Uysal H., Gautheron B.* — Bull. Soc. chim. France, 1977, p. 263; *Bublitz D. E.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 149.
307. *Habib M. J. A.* — Ibid., 1969, vol. 18, p. 361.
308. *Elecko P., Foltinová P., Salisová M.* et al. — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, s. 94.
309. *Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 10, p. 191.
310. *Rinehart K. L., Jr., Michejda C. J., Kittle P. A.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 82, S. 68.
311. *Rinehart K. L., Michejda C. J., Kittle P. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3162.
312 *Rinehart K. L., Jr., Motz K. L., Moon S.* — Ibid., 1957, vol. 79, p. 2749.
313. *Rinehart K. L., Motz K. L.* — Chem. and Ind., 1957, p. 1150.
314. *Vogel M., Rausch M., Rosenberg H.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 1016.
315. А. с. 317658 (СССР), 1971/ Форост М. П., Волынцева С. Н., Емельянова В. А.; РЖХим, 1972, 14П210.
316. *Kono H., Ishige M., Sakai K.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 867.
317. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 627.
318. *Tirouflet J., Laviror E., Metzger I., Boichard J.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1960, vol. 25, p. 3277.
319. *Weimmayr V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
320. *Jamakawa K., Ochi H., Arakawa K.* — Chem. and Pharm. Bull., 1963, vol. 11, p. 905; C. A., 1963, vol. 59, 8787.
321. *Rosenblum M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 4530.
322. *Richards J. H., Curphey T. J.* — Chem. and Ind., 1956, p. 1456.
323. *Rosenblum M., Howells W. G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1167.
324. *McDonnell J. J., Pochopien D. J.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 2092.
325. *McDonnell J. J., Pochopien D. J.* — Ibid., 1972, vol. 37, p. 4064.
326. А. с. 176923 (СССР), 1965/ Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю. Опубл. в Б. И., 1965, № 24, с. 26.
327. *Коршак В. В., Сосин С. Л., Алексеева В. П., Афонина Р. И.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1975, т. 17, с. 779.
328. *Гвердцители И. М., Асатиани Л. П.* — Сообщ. АН ГССР, 1968, т. 51, с. 91; C. A., 1969, vol. 70, 11797.
329. *У. Гунь-ли, Соколова Е. Б., Членов И. Е., Петров А. Д.* — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 111.
330. *Вишнякова Т. П., Марьяшкин Н. Я., Эляшберг М. Е.* — ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 947.
331. *Floris B.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2774.
332. *de Groot A. D., de Haan C., Hanekamp H. B.* et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, p. 241.
333. *Решетова М. Д., Янковский С. А., Чернышев Е. А.* — ЖОХ, 1974, т. 34, с. 184.
334. *Rinehart K. L., Kittle P. A., Ellis A. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2082.
335. *Несмеянов А. Н., Крицкая И. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 2160.
336. *Гвердцители И. М., Асатиани Л. П.* — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 2025.
337. *Несмеянов А. Н., Постнов В. Н., Лещева И. Ф.* и др. — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 858.
338. *Edwards E. I., Epton R., Marr G.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, p. C49.
339. Pat. 3770786 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 21П277П.
340. *Вишнякова Т. П., Марьяшкин Н. Я., Эляшберг М. Е.* и др. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ.пром-сти им. И. М. Губкина, 1967, т. 72, с. 58; РЖХим, 1968, 13Ж518.
341. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейнoравичуте З. А.* — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 439; *Canonue P., Foscolos G., Haroler R.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 178, p. 331.
342. *Abram T. S., Watts W. E.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1974, vol. 4, p. 335.
343. *Соколова Е. Б., Массарская С. М., Дятлова В. Г., Прокопова Л. К.* — ЖОХ, 1974, т. 43, с. 2706.
344. *Wende A.* — Plast. und Kautsch., 1963, Bd. 10, S. 32.
345. *Horspool W. M., Sutherland R. G.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 4165.
346. *Bozak R. E., Sorensen H. M., Riley R. G.* — Chem. Communs, 1969, p. 520.
347. А. с. 234404 (СССР), 1969/Коршак В. В., Сосин С. Л., Антипова Б. А.; Опубл. в Б. И., 1969, № 4, с. 35.
348. *Dormond A., Ravoux J.-P., Decombe J.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 1152.
349. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И., Петровский П. В.* — ДАН СССР, 1974, т. 215, с. 599.
350. *Домбровский А. В., Листван В. Н.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1969, т. 12, с. 1300; РЖХим, 1970, 5Ж699.
351. *Biehl E. R., Reeves P. C.* — Synthesis, 1973, p. 360.
352. *Rapic V., Schlögl K., Steinitz B.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 94, p. 87.

353. *Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Новикова Н. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1372.
353а. *Hassan K. M., Aly M. M., El-Naggar G. M.* — J. Chem. Technol. and Biotechnol., 1979, vol. 79, p. 515.
354. *Pavlik I., Klikorka J., Handler K.* — Ztschr. Chem., 1968, Bd. 8, S. 390; C. A., 1969, vol. 70, 11794.
355. *Вишнякова Т. П., Власова И. Д., Магус Ф. Ф.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 2379.
356. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Магус Ф. Ф.* и др. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. И. М. Губкина, 1968, т. 72, с. 46; РЖХим, 1968, 7В139.
357. *Razuvaev G. A.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 32, p. 113.
358. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбин Л. В.* и др. — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 2032.
359. *Дягилева Л. М., Андреев В. Я.* — Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1973, с. 126; C. A., 1974, vol. 80, 83201.
360. *Дягилева Л. М., Андреев Б. Я.* — Там же, 1972, с. 70; РЖХим, 1973, 8Б999.
361. *Traverso O., Rossi R., Sostero S., Carassiti V.* — Mol. Photochem., 1973, vol. 5, p. 457.
362. *Bozak R. E., Iaveheripour H.* — Chem. and Ind., 1973, p. 696.
363. *Ali L. H., Cox A., Kemp T. J.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 1468.
364. *Alper H.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. C29.
365. *Agranat I., Cohen S., Aharon-Shalom E., Bergmann E. D.* — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 1163.
366. Pat. 2683157 (USA), 1954; C. A., 1955, vol. 49, 10364.
367. *Knobloch F. W., Rauscher W. H.* — J. Polym. Sci., 1961, vol. 54, p. 651.
368. *Petrovitch P.* — Double-liais., 1966, vol. 133, p. 1093; C. A., 1968, vol. 68, p. 29843.
369. *Plummer L.* — J. Polym. Sci., 1964, A-2, p. 2559.
370. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В., Чикишева Г. Ю.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2335.
371. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А., Малыгина И. Л.* — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1263.
372. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения, 1966, т. 8А, с. 181.
373. *Голубева И. А., Вишнякова Т. П., Бульон Н. Н.* — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. И. М. Губкина, 1967, вып. 72, с. 61; РЖХим, 1968, 13Ж519.
374. *Sonoda A., Moritani I.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 26, p. 133.
375. *Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3458.
376. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1962, с. 45.
377. *Несмеянов Н. А., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 518.
378. *Lindsay J. K., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 355.
379. *Hauser C. R., Lindsay J. K., Lednicer D., Cain C. E.* — Ibid., p. 717.
380. *Schmitt G., Özman S.* — Tetrahedron Letters, 1975, p. 3689.
381. *Schmitt G., Özman S.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 3331.
382. *Ito T., Sugahara N., Kindaichi Y., Takami Y.* — Nippon Kagaku Zasshi, 1976, p. 353; C. A., 1976, vol. 85, p. 21589; *Ito T., Yoshiaki K., Yasuo T.* — Токё когё сикэнсё хококу, Tokyo Kogyo shikensho Hokoku; J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1976, vol. 71, p. 248; РЖХим, 1977, 2Ж450.
383. *Little W. F., Lynn K. N., Williams R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 3055.
384. *Little W. F., Eisenthal R.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3609.
385. *Bernard M. A., Borel M.-M.* — Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 2918; C. A., 1968, vol. 68, p. 26418.
386. *Несмеянов Н. А., Реутов О. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 926.
387. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1903.
388. *Nesmeyanov A. N.* — In: Substitution in Ferrozen-Kern: Referatenband XIV Internationaler Kongress für reine and angewandte Chemie. Zürich, 1955, Ref. N 296, S. 193.
389. *Bublitz D. E., McEwen W. E., Kleinberg J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1845.
390. *Little W. F., Reilley C. N., Johnson J. D.* et al. — Ibid., 1964, vol. 86, p. 1376.
391. *Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Жарикова Н. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, p. 832.
392. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Gubin S. P.* et al. — Tetrahedron Letters, 1966, p. 2381.
393. *Franz H.* — Ztschr. Chem., 1967, Bd. 7, S. 427.
394. *Shih S.-C., Sung H.-T., Li F.-C.* — K'oHsueh T'ung Pao, 1965, p. 78; C. A., 1965, vol. 63, p. 13314.
395. *Lee C. C., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 406.
396. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 835.
397. *Boichard J., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1961, vol. 253, p. 1337; РЖХим, 1962, 19Ж299.
398. *Haller G., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 2044.

399. *Tirouflet J., Monin J. P., Tainturier G., Dabard R.* — Compt. rend., 1963, vol. 256, p. 433; C. A., 1963, vol. 59, p. 1678.
400. *Tainturier G., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1964, vol. 258, p. 5666; C. A., 1964, vol. 61, 9525.
401. *Yamakawa K., Moroe M.* — Chem. and Pharm. Bull., 1974, vol. 22, p. 709; РЖХим, 1974, 18Ж443.
402. *Rinehart K. L., Curby R. J., Gustafson D. H.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3263.
403. *Hisatome M., Sakamoto T., Jamakawa K.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 87.
404. *Touchard D., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2567; C. A., 1976, vol. 85, 5847.
405. *Huffman J. W., Asburg R. L.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 3941.
406. *Dormond A.* — Compt. rend., 1969, vol. 268C, p. 2102; C. A., 1969, vol. 71, 70707.
407. *Домбровский А. В., Гринев Г. В., Витталь Э. Э., Домбровский В. А.* — Вестн. АН УССР, 1969, т. 31Б, с. 19; C. A., 1969, vol. 71, p. 50173.
408. *Кочетихина К. Г., Домрачев Г. А., Разуваев Г. А.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 1008.
409. *Benkeser R. A., Fitzgerald W. P., Jr.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 4179.
410. *Schlögl K., Steyrer W.* — J. Organometal. Chem., 1966, vol. 6, p. 399.
411. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1958, т. 118, с. 512.
412. *Schlögl K., Seiler H.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 68.
413. *Tirouflet J., Dabard R., Gautheron B.* — Compt. rend., 1963, vol. 256, p. 1315; C. A., 1963, vol. 59, p. 3955.
414. Pat. 3222373 (USA), 1965; C. A., 1966, vol. 64, 5139.
415. *Falk H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, S. 1065.
416. Pat. 3461287 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 71, 81541.
417. *Schirafuji T., Odaira A., Yamamoto Y., Nozaki H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 2884.
418. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1958, p. 656.
419. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Shulpin G. B., Pogrebnyak A. A.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 92, p. 341.
420. *Decombe J., Ravoux J. P., Dormond A.* — Compt. rend., 1964, vol. 258, p. 2348.
421. *Dormond A., Decombe J.* — Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 3673; C. A., 1969, vol. 70, p. 20200.
422. *Dormond A., Ravoux J. P., Decombe J.* — Compt. rend., 1966, vol. 262C, p. 940; C. A., 1966, vol. 64, 19670.
423. *Moise C., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1968, vol. 267C, p. 414; C. A., 1968, vol. 69, 106858.
424. *Gautheron B., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1964, vol. 258, p. 6443; C. A., 1964, vol. 61, 7041.
425. *Moise C., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 2656; C. A., 1970, vol. 73, 120733.
426. *Moise C., Tirouflet J.* — Comp. rend., 1967, vol. 265C, p. 457; C. A., 1968, vol. 68, 29844.
427. *Gautheron B., Leblane J.-C.* — Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3629; C. A., 1972, vol. 76, 59727.
428. *Nielsen A. T., Norris W. P.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 655.
429. *Lednicer D., Lindsay J. K., Hauser C. R.* — Ibid., 1958, vol. 23, p. 653.
430. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1241.
431. *Moise C., Mugnier Y., Tirouflet J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 51, p. 343; C. A., 1973, vol. 79, 17908.
432. *Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1868.
433. *Mechtler H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 754.
434. *Connor J. A., Lloyd J. P.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 17.
435. Rocz. chem., 1975, wol. 49.
436. *Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1957, Bd. 88, S. 601.
437. *Несмеянов А. Н., Сурков Б. А., Сазонова В. А., Займовская Т. А.* — ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 614.
438. *Sugiyama N., Suzuki H., Shioura Y., Teitei T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 767.
439. *Tanikawa K., Arakawa K.* — Chem. and Pharm. Bull., 1965, vol. 13, p. 926; C. A., 1965, vol. 63, 13313.
440. *Дворянцева Г. Г., Шейнкер Ю. Н., Юрьева Л. П., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 873.
441. *Дворянцева Г. Г., Стручкова М. И., Шейнкер Ю. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 945.
442. *Дворянцева Г. Г., Шейнкер Ю. Н.* — Там же, 1963, с. 924.
443. *Несмеянов А. Н., Решетова М. Д., Перевалова Э. Г.* — Там же, 1969, с. 1939.

444. *Wolfarth E. F.* — Anal. Chem., 1958, vol. 30, p. 185; C. A., 1958, vol. 52, 7945.
445. *Дворянцева Г. Г., Портнова С. Л., Шейнкер Ю. Н.* и др. — ДАН СССР, 1966, т. 169, с. 1083.
446. *Дворянцева Г. Г., Портнова С. Л., Грандберг К. И.* и др. — Там же, 1965, т. 160, с. 1075.
447. *Коридзе А. А., Мохов А. И., Петровский П. В., Федин Э. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2156.
448. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Губин С. П.* — Там же, 1965, с. 909.
449. *Несмеянов А. Н., Яворский Б. М., Заславская Г. Б., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 837.
450. *Грандберг К. И., Губин С. П., Перевалова Э.* Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 549.
451. *Грандберг К. И., Губин С. П.* — Там же, с. 551.
452. *Губин С. П., Грандберг К. И., Шепилов И. П.* — Там же, 1967, с. 1149.
453. *Pavlik I., Foniok R., Gregr J.* — Sb. věd. pr. VŠCHT Pardubice, 1967, sv. 15, s. 25; C. A., 1968, vol. 68, 82728.
454. *Несмеянов А. Н., Стукан Р. А., Губин С. П.* и др. — Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 805.
455. *Cook C. F., Gray P. R., Barton H. M., Jr.* — U. S. Atom Energy Communs, 1967, p. 130; C. A., 1968, vol. 69, 46289.
456. *Lesikar A. V.* — J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 2746.
457. *Tanikawa K., Arakawa K.* — Bunseki Kagaku, 1971, vol. 20, p. 278; C. A., 1971, vol. 75, 29735.
458. *Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Кочеткова Н. С., Витт С. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 560.
459. *Palenik G. L.* — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 2744.
460. *Боровяк Т. Э., Шкловер В. Е., Гусев А. И.* и др. — ЖСХ, 1970, т. 11, с. 1087.
461. *Krukonis A. P., Silverman J., Yannoni N. F.* — Acta crystallogr. B, 1972, vol. 28, p. 987; C. A., 1972, vol. 76, 159642.
462. *Mandelbaum A., Cais M.* — Tetrahedron Letters, 1964, p. 3847.
463. *Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 857.
464. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Львова Т. И., Никольский Б. П.* — Там же, 1969, т. 189, с. 115.
465. *Губин С. П., Грандберг К. И., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н.* — Там же, 1964, т. 159, с. 1075.
466. *Stierle D., Biehl E. R., Reeves P. C.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 72, p. 221.
467. *Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4025.
468. *Несмеянов А. Н., Баукова Т. В., Грандберг К. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 721.
469. *Ali L. H., Cox A., Kemp T. J.* — Chem. Communs, 1972, p. 265.
470. *Traverso O., Rossi R., Carassiti V.* — Ann. Univ. Ferrara. Sez. V, 1974, vol. 3, p. 103; C. A., 1975, vol. 82, 178125.
471. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Зольникова Г. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1694.
472. *Hoski Y., Akiyama T., Sugimori A.* — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1485.
473. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 739.
474. *Lau H. H., Hart H.* — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 280.
475. *Allenmark S., Kalen K., Sandblom A.* — Chem. scr., 1975, vol. 7, p. 97; C. A., 1975, vol. 83, 79362.
476. *Carraher C. E., Jr., Jorgensen S., Lessek P. J.* — J. Appl. Polym. Sci., 1976, vol. 20, p. 2255.
476а. *Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1967.
476б. *Carraher C. E.* — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, vol. 19, p. 523.
477. *Kupchik E. J., Kiesel R. J.* — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 456.
478. *Carraher C. E., Jr., Lessek P. J.* — Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem., 1973, vol. 33, p. 420; C. A., 1975, vol. 83, 28607.
479. *Carraher C. E., Jr., Lessek P. J.* — Angew. makromol. Chem., 1974, Bd. 38, S. 57; C. A., 1974, vol. 81, 136581.
480. Pat. 3598849 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 75, 118408.
481. *Morris D. R., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 179.
482. *Carraher C. E., Jr., Reimer J. T.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1972, vol. 10, p. 3367; РЖХим, 1973, 9С216.
483. *Carraher C. E., Blaxall H. S.* — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1975, vol. 16, p. 261; РЖХим, 1976, 1С353.
484. *Калинин В. Н., Федоров Л. А., Гасанов К. Г.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2404.

485. *Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A.* — J. Chem. Soc. A, 1967, p. 365.
486. А. с. 179309 (СССР), 1966 / Палицын Н. П., Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С.; С. А., 1966, vol. 65, 2300.
487. А. с. 367700 (СССР), 1976 / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Палицын Н. П.; Опубл. в Б. И., 1976, № 2.
488. *Falk H., Krasa C., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 1552.
489. Pat. 3558680 (USA), 1971; С. А., 1971, vol. 75, 20629.
490. Pat. 2816904 (USA), 1957; С. А., 1958, vol. 52, 5479.
491. *Baggett N., Foster A. B., Haines A. H., Stacey M.* — J. Chem. Soc., 1960, p. 3528.
492. *Lorkowsky H.-J., Pannier R., Wende A.* — J. prakt. Chem., 1967, Bd. 35, S. 149.
493. *Falk H., Schlögl K.* — Tetrahedron, 1966, vol. 22, p. 3047.
494. *Haller G., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 603.
495. *Сосин С. Л., Алексеева В. П., Литвинова М. Д.* и др. — Высокомолекуляр. соединения: крат. сообщ., 1976, т. 18, с. 703.
496. *Несмеянов Н. А., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1267.
497. *Schlögl K., Sauhup H.* — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 927.
498. *Egger H., Schlögl K.* — J. Organometal. Chem., 1964, vol. 2, p. 398.
499. *Edwards E. I., Epton R., Marr G.* — Ibid., 1975, vol. 85, p. C23.
500. *Edwards E. I., Epton R., Marr G.* — Ibid., 1976, vol. 107, p. 351.
501. Pat. 3878233 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 7П242П.
502. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 907.
503. *Sunthankar S. V., Mahadik S. T.* — Indian J. Chem., 1973, vol. 11, p. 1207.
504. *Reich-Rohrwig P., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 2175.
505. *Rausch M., Shaw P., Mayo D., Lovelace A. M.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 505.
506. *Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Виноградова В. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2796.
507. Pat. 3847958 (USA), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 98776.
508. Pat. 3857870 (USA), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 79963.
509. Pat. 3867213 (USA), 1975; С. А., 1975, vol. 83, 63045.
510. *Valot H.* — Compt. rend., 1966, vol. 262C, p. 403.
511. *Pittman C. U., Jr.* — J. Polym. Sci. A-1, 1968, vol. 6, p. 1687.
512. *Valot H.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1972; С. А., 1969, vol. 71, 50577.
513. *Neuse E. W., Frahe R. M.* — J. Macromol. Chem., 1966, vol. 1, p. 611.
514. *Cassidy P. E., Carlton D. M., Fogle L.* — J. Polym. Sci. A-1, 1971, vol. 9, p. 2419.
515. *Schlögl K.* — Naturwissenschaften, 1958, Bd. 45, S. 337.
516. *Шешун В. Г., Сахаров Б. С., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. И. М. Губкина, 1969, с. 48; РЖХим, 1970, 16Ж588.
517. *Falk H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1968, Bd. 99, S. 578.
518. *Ban K., Saegusa T., Furukawa J.* — Koguo Kagaku Zasshi, 1966, vol. 69, p. 148; С. А., 1966, vol. 65, 7287.
519. *Little W. F., Eisenthal R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 1577.
520. *Schlögl K., Falk H., Haller G.* — Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 82.
521. *Наметкин Н. С., Швехгеймер Г. А., Тюрин В. Д.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 478.
522. *Lorkowski H. J., Pannier R.* — J. prakt. Chem., 1969, Bd. 311, S. 936.
523. *Slocum D. W., Jennings C. A., Engelmann T. R.* et al. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 377.
524. *Slocum D. W., Stonemark F. E.* — Ibid., 1973, vol. 38, p. 1677.
525. *Lorkowski H. J.* — J. prakt. Chem., 1969, Bd. 311, S. 958.
526. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Гостеева Г. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1467.
527. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Шабанова Р. П.* — Высокомолекуляр. соединения, 1967, т. 9, с. 144.
528. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Тимофеева Л. М.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 2534.
529. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1971, wol. 19.
530. *Popp F. D., Roth S., Kirby J.* — J. Med. Chem., 1963, vol. 6, p. 83; С. А., 1963, vol. 58, 9133.
531. *Neuse E. W., Rosenberg H.* — J. Polym. Sci. A-1, 1968, vol. 6, p. 1567.
532. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1205.
533. *Нефедов В. А., Тарыгина Л. К.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2012.
534. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 1030.
535. *Nesmejanow A. N., Sasonowa W. A., Drosd W. N.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2717.
536. *Sato M., Ito T., Motoyama I.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 1976.
537. *Booth D. J., Marr G., Rockett B. W., Rushworth A.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2701.
538. *Vowinkel E., Bartel J.* — Chem. Ber., 1974, Bd. 107, S. 1221.
539. *Schlögl K., Walser M.* — Monatsch. Chem., 1969, Bd. 100, S. 1515.
540. *Peet J. H., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc., Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 106.

541. *Нефедов В. А., Беспалов Б. П., Титов В. В.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1553.
541а. *Freeman M. B., Sneddon L. G., Huffman J. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5194.
542. *Webster O. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4055.
543. Pat. 3536694 (USA), 1970; С. А., 1971, vol. 74, 65559. *Christopher R. E., Venanzi L. M.* — Inorg. chim. acta, 1973, vol. 7, p. 489.
544. *Lednicer D., Mashburn T. A., Jr., Hauser C. R.* — Org. Synth., 1960, vol. 40, p. 45.
545. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — Chem. Ind., 1964, S. 1831.
546. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — Tetrahedron Letters, 1968, p. 2517.
547. *Lednicer D., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 43; *Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1036.
548. *Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Решетова М. Д.* — Там же, 1967, с. 1617.
549. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Shul'pin G. B.* — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1971, vol. 1, p. 279.
550. *Рыбинская М. И., Шульпин Г. Б., Корнева Л. М., Погребняк А. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2063.
551. *Вишнякова Т. П., Коридзе А. А., Козлова Е. К.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1969, т. 11, с. 458.
552. *Вишнякова Т. П., Коридзе А. А.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 210.
553. *Соколов А. Н., Гольман Л. П., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* — ДАН БССР, 1975, т. 19, с. 244.
554. *Koridze A. A., Gubin S. P.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 22, p. 157.
555. *Коридзе А. А.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 1649.
556. *Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Назир-аль-Ладдави М., Гормашева Н. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2170; *Nametkin N. S., Tyurin V. D., Slupchin'sky M., Al-laddavi M. N.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 154, p. 289.
557. *Asano R., Moritani I., Sonoda A.* et al. — J. Chem. Soc. C, 1971, c. 3691.
558. *Коридзе А. А., Вишнякова Т. П.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 922.
559. *Shul'pin G. B., Koridze A. A., Pogrebnjak A. A.* et al. — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1973, vol. 3, p. 83.
560. *Shirota Y., Yoshida K., Nogami T., Mikawa H.* — Chem. Lett., 1973, p. 1271; C. A., 1974, vol. 80, 70929.
561. *Falk H., Peterlik M., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 787.
562. *Наметкин Н. С., Швехгеймер Г. А., Тюрин В. Д.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1567.
563. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И.* — Там же, 1963, с. 1377.
564. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1772.
565. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Денисович Л. И.* — Там же, с. 2241.
566. *Marr G., Ronayne J.* — Chem. Communs, 1970, p. 350.
567. *Marr G., Ronayne J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 47, p. 417.
567a. *Dewey F. M.* — Tetrahedron Letters, 1968, N 39, p. 4207. *Pauson P. L., Toma S.* — Ibid., 1971, N 37, p. 3367.
568. *Beckwith A. L. J., Leydon R. J.* — Tetrahedron, 1964, vol. 20, p. 791.
569. *Kondo T., Yamamoto K., Kumada M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 61, p. 355.
570. *Handlir K., Pavlik I.* — Sb. Věd. pr. VŠCHT Pardubice, 1965, vol. 1, p. 13; C. A., 1966, vol. 65, 2294.
571. *Jain S. C., Rivest R.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 1579.
572. *Коридзе А. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2616.
573. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Какурина Л. Н.* — Там же, 1964, с. 1897.
574. *Osgerby I. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4600.
575. *Cerichelli G., Floris B., Ortaggi G.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 78, p. 241.
576. *Hallas G.* — J. Chem. Soc., 1965, p. 5770.
577. *Roberts D. T., Jr., Little W. F., Bursey M. M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 6156.
578. Pat. 3678088 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 11Н103П; *Шевчук А. М., Лосев Ю. П., Паушкин Я. М.* и др. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1978, с. 114.
579. *Epton R., Marr G., Rogers G. K.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 110, p. C42.
580. *Чалых Г. П., Соколова Е. Б., Шалыгина О. Д., Носкова Н. В.* — Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 61, с. 164.
581. *Schlögl K., Peterlik M.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 1328.
582. *Omote Y., Kobayashi R., Kashima C., Sugivama N.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 3463.
583. *Falk H, Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1971, Bd. 102, S. 33.
584. *Crawford W., Furbitt T. D., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 105, p. 341.
585. *Little W. F., Eisenthal R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4936.
586. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д.* — ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 362.

587. *Akiyma T., Sugimori A., Hermann H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 1855; *Akiyama T., Kitamura T., Kato T.* et al. — Ibid., 1977, vol. 50, p. 1137.
588. *Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., Маслин Д. Н.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1964, с. 926.
589. *Hill E. A., Buck I. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4216.
590. *Sokolova E. B., Shebanova M. P., Datskevich L. A.* — Sin. Fiz-Khim. Polim., 1970, S. 69; C. A., 1970, vol. 73, 131397. *Волжин А. И., Верховодка Л. Ю., Розмыслова А. А., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1977, т. 19, с. 593.
591. *Перевалова Э. Г., Симукова Н. А., Никитина Т. В.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1965, с. 77.
592. *Петров А. Д., Соколова Е. Б., Бакунчик Г. П.* — ДАН СССР, 1963, т. 148, с. 598.
593. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Там же, 1959, т. 129, с. 1060; *Nesmeyanov A. N., Sazonova V. A., Drozd V. N.* — Tetrahedron Letters, 1959, p. 13.
594. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Никонова Л. А.* — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 126.
595. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Там же, 1961, т. 137, с. 102.
596. *Benson R. E., Lindsey R. V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 5471.

Глава 11

ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА И ФОСФОРА

Соединения азота, содержащие ферроценильную группу, весьма разнообразны и многочисленны. В данной главе рассмотрены преимущественно нитросоединения и амины, в которых азот связан с Ср-кольцом.

Из ферроценильных соединений фосфора исследованы главным образом триферроценил- и ферроценил(фенил)фосфины. Они используются как лиганды при синтезе комплексов переходных металлов.

I. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Ферроцен и его производные окисляются при действии нитрующих агентов, поэтому нитросоединения ферроценового ряда не удается получить прямым нитрованием.

Нитроферроцен и его производные синтезированы из литийферроценов при действии на них пропилнитрата (см. гл. 14, раздел II).

$$(Li\text{-}C_5H_4)Fe(C_5H_4\text{-}R) \xrightarrow{PrNO_2} (O_2N\text{-}C_5H_4)Fe(C_5H_4\text{-}R) \qquad R = Alk,\ CH_2OMe.$$

Получены нитропроизводные алкилферроценов, содержащие нитрогруппу в алкильной цепи [1]. Для их синтеза использовали α,β-ферроценилиодэтан, который при реакции с $AgNO_2$ или с литиевыми солями нитроалканов образует нитропроизводные, содержащие ферроценильную группировку.

$$Fc{-}CH_2CH_2J \begin{cases} \xrightarrow{AgNO_2} Fc{-}CH_2CH_2NO_2 \\ \xrightarrow{RR'\bar{C}(NO_2)Li^+} Fc{-}CH_2CH_2C(R)(R'){-}NO_2 \end{cases}$$

При обработке α,β-ферроценилнитроэтана тетранитрометаном в щелочной среде выделено динитропроизводное [1]:

$$Fc{-}CH_2CH_2NO_2 + C(NO_2)_4 + KOH \longrightarrow Fc{-}CH_2\bar{C}(NO_2)_2K^+ \xrightarrow{H^+} Fc{-}CH_2CH(NO_2)_2.$$

Конденсация ферроценилальдегида с нитрометаном с последующй дегидратацией нитроспирта приводит к нитропроизводному винилферроцена [1a]:

$$Fc{-}CHO + CH_3NO_2 \longrightarrow Fc{-}CH(OH)CH_2NO_2 \xrightarrow{Al_2O_3} Fc{-}CH{=}CHNO_2.$$

При взаимодействии тозилата ферроценилметилпиридиния с литиевыми производными нитроаминов получены ферроценилметилнитроамины [2] и исследована кинетика их термораспада [2a].

$$Fc{-}CH_2\overset{+}{N}C_5H_5SO_3^-C_6H_4CH_3 + \overset{+}{Li}\bar{N}(NO)_2R \longrightarrow Fc{-}CH_2N(NO)_2R.$$

О получении нитроарилферроценов см. гл. 3, раздел VII.

II. АМИНЫ

Ферроцениламин получен при взаимодействии ферроцениллития и *о*-бензилового или *о*-метилового эфира гидроксиламина [3, 3а], из азида ферроценкарбоновой кислоты по Курциусу [4], замещением галогена на фталимидную группу при действии фталимида меди с последующим нагреванием со спиртовым раствором гидразингидрата [4а]:

$$\text{Fc—Br} + \left(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\right)_2\text{Cu} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N—Fc} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{H}_2\text{NNH}_2,\ \text{H}_2\text{O}} \text{Fc—NH}_2.$$

Ферроцениламин образуется с высокими выходами при восстановлении различных ферроценильных соединений азота — азоферроцена [5—7], фенилазоферроцена [8], ферроценилазида [9] и нитроферроцена [10—12].

Удобны также препаративные методики синтеза ферроцениламина из нитроферроцена [12] и из бромферроцена через N-ферроценилфталимид [4а].

Синтез ферроцениламина из бромферроцена [4а]. Смесь 0,60 *г* бромферроцена и 1,5 *г* фталимида меди нагревают на масляной бане при 135—140 °С в течение 2 час. Затем смесь многократно промывают эфиром. Красный эфирный раствор промывают водой, 10%-ным раствором KOH, опять водой и испаряют. Получено 0,48 *г* N-ферроценилфталимида (64% от теорет.) с т. пл. 150—153 °С. После перекристаллизации из спирта т. пл. 156—157 °С.

N-ферроценилфталимид (0,30 *г*) кипятят (в атмосфере азота) с 0,5 *мл* гидразингидрата в 5 *мл* спирта в течение 40 мин. Затем смесь разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Эфир промывают водой, 10%-ным раствором KOH, затем снова водой. Ферроцениламин извлекают 10%-ной HCl, осаждают 10%-ным раствором щелочи, фильтруют, промывают водой и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,15 *г* (82% от теорет.) ферроцениламина с т. пл. 153—155° С.

Синтез ферроцениламина из нитроферроцена [12]. К смеси 2,6 *г* нитроферроцена, 100 *мл* спирта, 25 *мл* бензола и 50 *мл* конц. HCl при энергичном перемешивании добавляют небольшими порциями 12,5 *г* цинковой пыли. После 30-минутного перемешивания смесь отфильтровывают от непрореагировавшего цинка, фильтрат разбавляют водой и после подщелачивания экстрагируют эфиром. Полученный ферроцениламин извлекают разб. HCl и после подщелачивания кислого раствора экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку промывают водой, сушат поташом, растворитель удаляют в вакууме. Выход ферроцениламина (2,3 *г*) количественный. Кристаллизуется из спирта.

Ферроцениламин — основание, значительно более сильное, чем анилин [12, 13], но основность его несравненно ближе к ароматическим аминам, чем к жирным.

Описаны ацетил- [3, 4, 4а], пропионил- [14], фурфуроил- [15], малеинил- [16], бензоил- [3], моно- и диалкил- [14, 17, 18], моно- и дифенилпроизводные [19] ферроцениламина, а также диферроцениламин [20] и его ацетил- и этилпроизводные.

Сравнение констант основности N-алкилированных ферроцениламинов с константами основности ароматических и алифатических аминов показывает, что изменение основности при N-алкилировании в ферроценовом и в алифатическом рядах аналогично. Так, введение одной этильной группы усиливает основные свойства аминов (этилферроцениламин, диэтиламин), а введение второй этильной группы понижает основность амина (диэтилферроцениламин, триэтиламин) [13]. Диферроцениламин по некоторым свойствам напоминает дифениламин. Он не извлекается из бензольных растворов разбавленными кислотами, но растворяется в конц. HCl [20]. Триферроцениламин получен из диферроцениламина и бромферроцена [20а]:

$$\text{Fc}_2\text{NH} + \text{Fc—Br} \xrightarrow{\text{NaNH}_2,\ \text{CuBr}} \text{Fc}_3\text{N}.$$

Описаны ферроцениламины, имеющие заместители в Ср-кольце. Так, 1,1′-аминоэтилферроцен синтезирован из 1,1′-фталимидоэтилферроцена [21] и идентифицирован в виде его ацетилпроизводного.

При ацетилировании N-ферроценилфталимида и N-ацетилферроцениламина ацетильная группа вступает преимущественно в незамещенное Cp-кольцо, и после гидролиза образуется 1,1′-амино(ацетил)ферроцен [22].

1-(1′-Хлорферроценил)амин получен из 1-(1′-хлорферроценил)борной кислоты и фталимида меди, известно его ацетилпроизводное [19]. Основность 1-(1′-хлорферроценил)амина значительно ниже основности ферроцениламина [13].

Из азида 2-метилферроценкарбоновой кислоты в присутствии полифосфорной кислоты получен 2-метилферроцениламин [23]:

При восстановлении циклического ферроценилкетоксима I алюмогидридом лития в присутствии хлористого алюминия образуется циклический амин, который под действием иодистого метила в присутствии поташа превращается в амин II [14].

Диазотировать ферроцениламин не удается, так как азотистая кислота разрушает ферроценовое ядро. Соли ферроценилдиазония получены из ферроценилазида через бензолдиазоаминоферроцен [9, 24].

$$Fc{-}N{=}NNHPh \xrightarrow{H^+} Fc{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \longrightarrow Fc{-}N{=}N{-}C_{10}H_6OH$$

Подобно ароматическим диазосоединениям, они сочетаются с β-нафтолом, легко реагируют с нуклеофильными реагентами по типу реакций замещения с выделением азота [24]. Соли ферроценилдиазония менее энергично, чем соли фенилдиазония, вступают в реакцию азосочетания с фенолом, N,N-диметиланилином и β-нафтолом [25]. Соли ферроценилдиазония с аминами легко образуют триазены [25].

Ферроцениламин вступает в реакцию конденсации с ароматическими альдегидами, давая азометиновые производные [15, 26]:

$$Fc{-}NH_2 + PhCHO \longrightarrow Fc{-}N{=}CHPh.$$

При конденсации ферроцениламина с нитрозобензолом в качестве основного продукта образуется бензолазоферроцен, кроме того, выделен бензолазоксиферроцен [7].

$$Fc{-}NH_2 + O{=}NPh \xrightarrow{NaOH} Fc{-}N{=}NPh + Fc{-}\underset{\downarrow \atop O}{N}{=}NPh.$$

Азоферроцен получен при действии закиси азота на феррoцениллитий [5, 6]:

$$Fc—Li + N_2O \longrightarrow Fc—N{=}N—Fc.$$

Найдено, что при взаимодействии азоферроцена и сильных кислот, превращающих азобензол в бензидин, азоферроцен соединений типа бензидина не образует [5, 6].

Изучение поведения азоферроцена в условиях получения гидразосоединений и их последующей перегруппировки в бензидин показало, что перегруппировка типа бензидиновой в ферроценовом ряду не осуществляется [5, 6]. Ферроценил как заместитель в фенильном ядре затрудняет бензидиновую перегруппировку гидразобензолов — *м-* и *п*-ферроценилгидразобензолы в условиях бензидиновой перегруппировки преимущественно диспропорционируют, а не перегруппировываются [27, 28].

При взаимодействии ферроцена с диазотированными аминоазосоединениями получены азопроизводные, содержащие ферроценильную группу [28а]:

$$Fc—H + \overset{+}{N_2}—C_{10}H_6—N{=}N—C_6H_4R \xrightarrow{\text{конц. } H_2SO_4} Fc—C_{10}H_6—N{=}N—C_6H_4R$$

R = 4-COOH, 3-COOH, 4-NO_2, 4-SO_2NH_2.

Из метил- и фенилазоциклопентадиениллития и $FeCl_2$ получены метил- и фенилазоферроцены [8].

1,1′-Диаминоферроцен, $H_2NC_5H_4FeC_5H_4NH_2$, выделен при восстановлении 1,1′-ферроценилдиазида [9] и фенилазоферроцена [8]; на воздухе он легко окисляется, идентифицирован в виде диметилового эфира 1,1′-ферроценилен-*бис*-карбаминовой кислоты.

бис-Диазосоединение, полученное из 1,1′-*бис*-бензолдиазоаминоферроцена, сочетается с β-нафтолом, давая *бис*-азосоединение [24].

Известны амины, содержащие ферроценильную группировку, в которых аминогруппа связана не с ферроценовым ядром, а отделена от него одним или несколькими атомами углерода. О синтезе и свойствах N,N-диметиламинометилферроцена и его замещенных см. гл. 12, раздел II.

Ферроценилметиламин и его алкильные производные с высокими выходами получены из S-(1-ферроценилалкил)тиогликолевых кислот и алкиламинов в присутствии сулемы [28б]:

$$Fc—CHRSCH_2COOH + HNR'_2 \xrightarrow{HgCl_2} Fc—CHRNR'_2, \qquad R = H,\ Me,$$

а также при восстановлении ферроценилметилазида [29]. Описана его конденсация с формальдегидом [29а].

При восстановлении оксимов ацетил- и 1,1′-диацетилферроценов получены соответственно моно- и диамины [30, 30а]. α-Аминоэтилферроцен образуется также при восстановлении соответствующего азида [30]. β-Аминоэтилферроцен получен при восстановлении β-нитровинилферроцена и охарактеризован в виде ацетилпроизводного [31]. При восстановлении циклических оксимов и азидов, например I и III, выделены амины, идентифицированные в виде ацетилпроизводных [32, 33].

$$\text{I (=NOH, Fe)} \xrightarrow{LiAlH_4} \text{(NH}_2\text{, Fe)} \xleftarrow{H_2,\ PtO_2} \text{III (N}_3\text{, Fe)}$$

Оксимы ферроценилкетонов в присутствии $TiCl_3$ образуют ферроценилиминиевые соли [33а].

$$\text{Fc—C(=NOH)—R} \xrightarrow[CH_3COONH_4]{TiCl_3} \text{Fc—C(=}\overset{+}{N}H_2\text{)—R}\ X^- \qquad X = PF_6,\ BPh_4.$$

При действии щелочи из этой соли выделяется исходный ацилферроцен. Восстановители переводят иминиевую соль в соответствующий амин, а соединения с активной метиленовой компонентой конденсируются с образованием олефинов.

Весьма многочисленны реакции ферроценилкарбинола и его замещенных с аминами, приводящие к ферроценилалкиламинам [34]. Так, из замещенного ферроценилкарбинола IV при действии аммиака или амина в присутствии $AlCl_3$ образуются аминопроизводные V [34]:

$$\text{IV (Me, OH, Me)} \xrightarrow[AlCl_3]{RNH_2} \text{V (Me, NHR, Me)}$$

1,1′-Дизамещенный ферроценилкарбинол VI в присутствии изоцианатов дает мостиковый третичный амин VII [35]:

$$\text{Fe}(C_5H_4\text{—CH(OH)Me})_2\ \text{(VI)} + RNCO \longrightarrow \text{VII (Fe, CHMe—N(R)—CHMe)}$$

При действии литиевого производного N,N-диметиланилина на метиловый эфир ферроценкарбоновой кислоты образуется ферроценовый аналог малахитового зеленого [36]:

$$Fc\text{—}COOMe + LiC_6H_4NMe_2 \xrightarrow{H_2O} Fc\text{—}C(OH)(C_6H_4NMe_2)_2,$$

Соответствующее лейкооснование получено при конденсации ферроценилальдегида с N,N-диметиланилином:

$$Fc\text{—}CHO + PhNMe_2 \longrightarrow Fc\text{—}CH(C_6H_4NMe_2)_2.$$

Кетоны ферроценового ряда также вступают в реакцию с литиевым производным N,N-диметиланилина, образуя соответствующие карбинолы, которые легко восстанавливаются [37]:

$$Fc\text{—}C(=O)\text{—}R + LiC_6H_4NMe_2 \longrightarrow Fc\text{—}C(R)(OH)\text{—}C_6H_4NMe_2 \longrightarrow Fc\text{—}C(R)(H)\text{—}C_6H_4NMe_2.$$

$$R = H,\ Ph,\ Fc.$$

Образование аминов такого типа происходит также при взаимодействии тетрафенилборатов фенил- и дифенилферроценилкарбинолов и N,N-диметиланилина [37].

$$\mathrm{Fc{-}\overset{+}{C}(R){-}Ph\bar{B}Ph_4 + PhNMe_2 \longrightarrow Fc{-}C(Ph)(R){-}C_6H_4NMe_2.} \qquad R = H, Ph.$$

Изомерные ферроцениланилины выделены при восстановлении соответствующих нитропроизводных [3, 12], описаны их реакции конденсации с альдегидами [37а].

III. ДРУГИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Известны оксимы [32, 33, 38, 39], азиды [18, 23, 32, 40—42], изоцианаты [18, 43] и другие азотсодержащие соединения с ферроценильной группой (см. гл. 10). Синтез пирол-, пиридил-, индолил- и хинолилферроценов описан в гл. 14.

Альдегиды [44, 45] и кетоны [46—49] ферроценового ряда вступают в реакцию конденсации с аминами, образуя азометиновые соединения (см. гл. 10). При действии $NaBH_4$ на некоторые из этих соединений получены амины [45].

$$\mathrm{Fc{-}COMe \xrightarrow[Al_2O_3]{NH_2Ph} Fc{-}C(Me){=}NPh \xrightarrow{NaBH_4} Fc{-}CH(Me)NHPh.}$$

Часто конденсация карбонилсодержащих производных ферроцена с гидразином или с гидроксиламином приводит к образованию гетероциклических соединений, содержащих ферроценильную группировку (см. гл. 10). Так, при конденсации ферроценоилацетилена с гидразином или с гидроксиламином образуются ферроценилзамещенные пиразолы [50].

$$\mathrm{Fc{-}C({=}O){-}C{\equiv}CH \xrightarrow[100\ ^\circ C]{NH_2NH_2} Fc{-}(\text{пиразол, }N,\ NH)} \qquad \text{VIII}$$

Соединение VIII получено также при действии гидразина на ферроценилпроизводное хлористого винила [51] и на $\mathrm{Fc{-}C(OEt){=}CHCHO}$ [52].

Изучена конденсация пропаргиловых эфиров *п*-ферроценилфенола с формальдегидом и различными циклическими аминами [53, 54] и пропаргиловым эфиром никотиновой кислоты [55].

$$\mathrm{Fc{-}C_6H_4{-}OCH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{пиперидин}]{CH_2O} Fc{-}C_6H_4{-}OCH_2C{\equiv}CCH_2N(CH_2)_5.}$$

Получены гетероциклические производные ферроцена, содержащие в гетероцикле атомы азота [31, 43, 49, 56—62, 66—76], азот и кислород [53, 59, 61, 63], азот и серу [59, 64, 65].

Описаны ферроценилпроизводные аминокислот [43] (см. также гл. 10, раздел III.А). Азоферроцен, азиды, азометиновые и некоторые другие азотсодержащие соединения ферроценового ряда кратко описаны в данной главе в разделе II, а также в гл. 10, разделе III.Б.

IV. ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Синтез ферроценильных соединений фосфора осуществлен главным образом через литиевые производные ферроцена (см. гл. 14) и действием на ферроцен галогенидных соединений фосфора (см. гл. 3, раздел I.Д).

Триферроценилфосфин, Fc_3P, и ферроценил(фенил)фосфины, Fc_2PPh и $FcPPh_2$, используются как лиганды в комплексах переходных металлов.

Так, получены производные цимантрена, в которых одна CO-группа заменена на ферроценилсодержащий фосфин [77].

$$C_5H_5Mn(CO)_3 + Fc_nPPh_{3-n} \xrightarrow{h\nu} C_5H_5Mn(CO)_2PFc_nPh_{3-n} + CO. \qquad n = 1 \div 3.$$

Аналогично приготовлен комплекс хрома $C_6H_6Cr(CO)_2PFc_nPh_{3-n}$ [77].

Описаны ферроценил(фенил)фосфиновые комплексы бромида одновалентного золота. В качестве исходного соединения при их синтезе использован $AuBr_3$ [78].

$$AuBr_3 \xrightarrow{SO_2,\ KBr} [AuBr] \xrightarrow{Fc_nPPh_{3-n}} BrAuPFc_nPh_{3-n}. \qquad n = 1,\ 3.$$

Синтез золотоорганических соединений RAuL и $[R(AuL)_2]^+X^-$, где $L = Fc_3P$ или $FcPPh_2$, осуществлен с помощью литий-, магний- или ртутьорганических соединений и путем обмена PPh_3-лиганда на Fc_3P [79]. Термическая устойчивость катионных комплексов золота $[Ar(AuPFc_nPh_{3-n})_2]^+X^-$ возрастает с накоплением ферроценильных групп [79].

Комплексы переходных металлов (Ni, Rh) с хиральными (аминоалкил)-ферроценилфосфиновыми лигандами оказались эффективными катализаторами в реакциях асимметрического синтеза [80—82].

Описано превращение Fc_3P и $FcPPh_2$ в соответствующие фосфиноксиды и другие реакции этих фосфинов [83, 84]. Ферроценил(трифенил)фосфоний-перхлорат, $FcP^+Ph_3ClO_4^-$, получен из иодферроцена и трифенилфосфина в присутствии $Cu(MeCN)_4ClO_4^-$ (см. гл. 9).

Ферроценильная группа стабилизирует ион фосфения Fc_2P^+.

$$Fc_2PCl + Al_2Cl_6 \xrightarrow[-78^\circ C]{CH_2Cl_2} Fc_2P^+AlCl_4^-.$$

По данным спектров Мёссбауэра и ЯМР ^{31}P оба ферроценила иона фосфения не окислены [85].

Ферроценилметил(трифенил)фосфониевая соль, $FcCH_2P^+Ph_3J^-$, реагирует с *о*-карбометоксибензальдегидом как реактив Виттига [86]:

$$Fc{-}CH_2P^+Ph_3J^- + o\text{-}MeOOCC_6H_4CHO \xrightarrow{MeOLi} Fc{-}CH{=}CHC_6H_4COOMe\text{-}o.$$

Однако взаимодействие этой же фосфониевой соли и бензальдегида в условиях межфазного катализа приводит лишь к метилферроцену [87].

Осуществлено окислительное алкоксилирование 1-ферроценил-1,2-дигидрофосфорина [88].

$\xrightarrow{Hg(OAc)_2,\ MeOH}$

Ферроценильные соединения фосфора стали довольно интенсивно изучаться лишь в последние годы. Весьма перспективно использование комплексов переходных металлов с хиральными ферроценилфосфиновыми лигандами как катализаторов в реакциях асимметрического синтеза (см. выше).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В., Федорова Л. А.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 362.

1a. *Da Re P., Sianesi E.* — Experimentia, 1965, vol. 21, p. 648.

2. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 359.

2a. *Степанова М. А., Твердохлебов В. П., Степанов Р. С.* и др. — Там же, 1977, т. 13, с. 1364.

3. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Шиловцева Л. С.* — ДАН СССР, 1955, т. 102, с. 535.

3а. *Acton E. M., Silverstein R. M.* — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 1487.
4. *Arimoto F. S., Haven A. C., Jr.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6295.
4а. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.*— ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 1030.
5. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Никитина Т. В.* — Там же, 1961, т. 138, с. 1118.
6. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Nikitina T. V.* — Tetrahedron Letters, 1960, N 1, p. 1.
7. *Несмеянов А. Н., Никитина Т. В., Перевалова Э. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 197.
8. *Knox G. R.* — Proc. Chem. Soc., 1959, vol. 13, p. 56.
9. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 321.
10. *Grubert H., Renehart K. L.* — Tetrahedron Letters, 1959, N 12, p. 16.
11. *Helling I. F., Shechter H.* — Chem. Ind., 1959, S. 1157.
12. *Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Жарикова Н. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 832.
13. *Несмеянов А. Н., Романенко В. И., Сазонова В. А.* — Там же, с. 357.
14. *Schlögl K., Mechtler H.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 150.
15. *Boichard J., Monin J. P., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 851; C. A., 1963, vol. 59, 11553.
16. *Furdik M., Toma Š., Suchy J.* — Chem. zvěst., 1963, sv. 17, s. 21.
17. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 1358.
18. *Schlögl K.* — Naturwissenschaften, 1958, Bd. 45, S. 337.
19. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* — ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 922.
20. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* — Там же, 1965, т. 161, с. 1085.
21. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — Там же, 1961, т. 137, с. 102.
22. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1205.
23. *Lehner H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1970, Bd. 101, S. 895.
24. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 102.
25. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н.* — Там же, 1964, т. 159, с. 1334.
26. *Ященко Г. Н., Шашмурина А. А., Петров Л. А., Латош Н. И.* — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 2631; *Алексеева И. А., Ященко Г. Н., Синицына Т. А., Петров Л. А.* — Там же, 1977, т. 47, с. 1874.
27. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Никитина Т. В., Кузнецова Н. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2120.
28. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Никитина Т. В., Кузнецова Н. И.* — Там же, с. 2124.
28а. *Kimura, Kuroki N., Fukui S., Konishi K.* — Kogyo Kagaku Zasshi, 1966, vol. 69, p. 297; C. A., 1966, vol. 65, 9058.
28б. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1977, wol. 25.
29. *Bublitz D. E.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 23, p. 225.
29а. *Schlögl K., Fried M., Falk H.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 576.
30. *Buell G. R., McEwen W. S., Kleinberg J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 40.
30а. Pat. 1214546 (France), 1960.
31. *Popp F. D., Moynahan E. B.* — J. Heterocycl. Chem., 1974, vol. 11, p. 267.
32. *Allenmark S., Grundström A.* — Chem. scr., 1973, vol. 4, p. 69.
33. *Boichard M. M. J., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1482.
33а. *Mourot D., Patin H.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 89.
34. *Sok K., Chhor Y., Tainturien G., Gautheron B.* — Compt. rend., 1975, vol. C280, p. 1045; *Sieber S., Ugi I.* — Synthesis, 1973, S. 309; *Marr G., White T. M.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 30, p. 97; *Tainturien G., Sok K., Chhor Y., Gautheron B.* — Compt. rend., 1973, vol. C227, p. 1269; *Allenmark S., Kalen K.* — Tetrahedron Letters, 1975, N 36, p. 3175; *Dixneuf P.* — Compt. rend., 1969, vol. C269, p. 424; *Dixneuf P., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, 2838; *Dixneuf P., Dabard R.* — Ibid., p. 2847; *Marr G., Rockett B. W., Rushworth A.* — Tetrahedron Letters, 1970, N 11, p. 1317; *Dixneuf P.* — Ibid., 1971, N 19, p. 1561; *Dennie J. T., Bieber Th.* — Ibid., 1972, N 34, p. 3535; *Beckwiht A. L. J., Vickerry G. G.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1975, p. 1818; *Sok K., Chhor Y., Tainturien G., Gautheron B.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 132, p. 173.
35. Pat. 59785 (DDR), 1968; C. A., 1969, vol. 70, 78157.
36. *Barker C. C., Hallas G., Thornber M. N.* — J. Chem. Soc., 1965, p. 5759.
37. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, р. 2061.
37а. *Hartmaut F.* — Ztschr. Chem., 1967, Bd. 7, S. 427; *Malthete J., Billard J.* — Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1976, vol. 34, p. 117.
38. *Peet J. H., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 106.
39. *Patin H., Mourot D.* — Compt. rend., 1975, vol. C281, p. 737; C. A., 1976, vol. 84, 179331; РЖХим, 1976, 13Ж85.
40. *Berger A., Kleinberg J., McEwen W. E.* — Chem. Ind., 1960, S. 204.
41. *Benkeser R. A., Fitzgerald W. P., Jr.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 4179.

42. Pat. 1245948 (Gr. Brit.), 1971; *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. П., Васильева Н. Ю.* — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1320.
43. Pat. 3878233 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 711272П; *Gurdrun G.* Diss. Dokt. Naturwiss. München: Fak. Allgem. Wiss. Techn. Univ., 1974, S. 133.
44. *Kenkichi Sonogashira, Nobue Hagihara* — J. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 66, p. 1090.
45. *Barben I. K.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 1827.
46. Rocz. chem., 1970, wol. 44.
47. *Letourneux J.-P., Gautheron B., Broussier R.* — Compt. rend., 1974, vol. C278, p. 925; C. A., 1974, vol. 81, 25774; РЖХим, 1974, 17Ж446.
48. *Jutz Ch., Wagner R.-M., Kraatz A., Lobering H.-G.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1975, S. 874; РЖХим, 1976, 8Ж286.
49. *Omota Yoshimori, Kobayashi Rynichiro, Nakada Yashio, Sugiyama Naboru.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3315.
50. *Schlögl K., Mohar A.* — Monatsh. Chem., 1962, Bd. 93, S. 861.
51. *Schlögl K., Egger H.* — Ibid., 1963, Bd. 94, S. 1054.
52. *Schlögl K., Steyrer W.* — Ibid., 1965, Bd. 96, S. 1520.
53. *Махсумов А. Г., Насриддинов Т. Ю., Сафаев А., Иноятов Н. Ш.* РИСО АН УзССР, 1970, с. 13; РЖХим, 1970, 16Ж580.
54. А. с. 295760 (СССР). 1968; Опубл. в Б. И., 1971, № 8, с. 64.
55. *Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Иноятов Н. Ш., Крыженков А. Н.*— Узб. хим. журн., 1973, с. 4; РЖХим, 1974, 8Ж474.
56. *Connor J. A., Lloyd J. P.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 17.
57. *Хассан Хайри М., Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Швехгеймер Г. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1590; *Hassan K. M.* — J. Indian Chem. Soc., 1976, vol. 53, p. 1185.
58. Pat. 1158279 (Gr. Brit.), 1969; Официальный бюллетень пат. ведомства Англии, с. 2, XI—12, с. 8.
59. *Наметкин Н. С., Швехгеймер Г. А., Тюрин В. Д.* и др. — В кн.: V Междунар. конгр. по металлорган. химии (Москва): Тез. докл. ВИНИТИ, 1971, т. 2, с. 361; *Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Швехгеймер Г. А., Хассан Х. М.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2645.
60. *Lacan M., Rapic V.* — Croat. chem. acta, 1970, knj. 42, s. 411.
61. *Lacan M., Sarac-Arneri R.* — Ibid., 1971, knj. 43, s. 215.
62. *Lacan M., Rapic V.* — Ibid., 1972, knj. 44, s. 317; РЖХим, 1973, 8Ж15.
63. *Lorkowsky H. J., Pannier R., Wende A.* — J. prakt. Chem., 1967, Bd. 35, S. 149.
64. *Ушенко И. К., Жихарева К. Д., Родова Ф. З.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 798.
65. *EL-Maghraby M. A., Hassan K. M.* — J. Indian Chem. Soc., 1976, vol. 53, p. 1030.
66. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Васильева Н. Ю.* — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1056.
67. *Furdic M., Toma Š.* — Chem. zvěst., 1966, sv. 20, s. 3; C. A., 1967, vol. 66 105041.
68. *Schubert H., Heydenhauß D.* — Ztschr. Chemie, 1964, Bd. 4, S. 459.
69. *Washburne S. S., Peterson W. R., Jr.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 21, p. 427.
70. *Каленников Е. А.* — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 628.
71. *Красников В. В., Андрейчиков Ю. П., Холодова Н. В., Дорофеенко Г. Н.* — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1566.
72. *Дорофеенко Г. Н., Красников В. В., Пыщев А. И.* — Химия гетероцикл. соединений, 1977, с. 599.
73. *Katada T., Nishida M., Kato S., Mizuta M.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 129, p. 189.
74. *Oda N., Osaki T., Nagai S.* — Chem. and Pharm. Bull., 1978, vol. 26, p. 359; РЖХим, 1978, 19Ж441.
75. *Mauser R., Lindsay J. K.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 482.
76. *Tirouflet J., Gautheron B., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 96.
77. *Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Вильчевская В. Д., Баранецкая Н. К.* — ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 111.
78. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2166.
79. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И.* — Там же, 1978, с. 1919.
80. *Hayashi T., Mise T., Mitachi S.* et al. — Tetrahedron Letters, 1976, p. 1133; *Hayashi T., Yamamoto K., Kumada M.* — Ibid., 1974, p. 4405.
81. *Hayashi T., Tajika M., Tamao K., Kumada M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 3718.
82. *Hayashi T., Mise T., Fukushima M.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, p. 1138; РЖХим, 1981, 13Ж349.
83. *Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Крылова А. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 706.
84. *Allen D. W.* — Ztschr. Naturforsch., 1980, Bd. B35, S. 981.
85. *Baxter S. D., Collins R. L., Cowley A. N., Sena S. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 714.
86. *Benedikt M., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1978, Bd. 109, S. 805.
87. *Боев В. И., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1980, т. 50, с. 121.
88. *Märkl G., Martin C., Weber W.* — Tetrahedron Letters, 1981, p. 1207.

Глава 12

ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Для химии ферроцена характерно несколько ярких особенностей: многообразие реакций замещения водорода, реакция цианирования солей ферроцения, не имеющая аналогий в органической химии, и высокая активность ферроценилметильных соединений при нуклеофильном замещении в α-положение к ферроценильной группе. Здесь мы остановимся на рассмотрении последней особенности, связанной со стабильностью ферроценилметильного катиона. Строение ферроценилметильного катиона и его аналогов исследуется уже более 15 лет, но основная проблема о роли атома железа в стабилизации катиона не выяснена. В данной главе описаны методы получения и наиболее важные реакции ферроценилметильных соединений типа $FcCH_2X$ и изложены работы по изучению реакционной способности и структуры ферроценилметильных катионов FcC^+R_2 и дикатионов $Fe(C_5H_4C^+R_2)_2$. Здесь же кратко описаны β-ферроценилэтильные катионы, α-ферроценилметильные анионы и ферроценилкарбены.

I. α-ГАЛОГЕНАЛКИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА

Соединения α-ферроценилметильного ряда проявляют исключительно высокую реакционную способность при нуклеофильном разрыве связи C—X в FcCRR′—X. По этой причине выделение ферроценилметилгалогенидов в чистом виде очень затруднено. Первоначальные попытки их получения (действие на ферроценилметанол тионилхлорида, хлористого водорода или трехбромистого фосфора [1]) привóдили к продуктам полимерного характера. Позднее было показано [2], что хлорметилферроцен образуется при действии PCl_3 на раствор ферроценилкарбинола в бензоле при комнатной температуре, однако он используется без выделения, так как быстро превращается в продукты поликонденсации. Наряду с хлоридом образуются значительные количества *бис*-ферроценилметилового эфира, который является единственным продуктом при реакции ферроценилкарбинола с PBr_3. В чистом виде хлорметилферроцен был получен в 1966 г. при действии сухого хлористого водорода на холодный эфирный раствор ферроценилкарбинола, содержащий хлористый кальций [3]:

$$FcCH_2OH + HCl \longrightarrow FcCH_2Cl.$$

1,1′-*бис*-(Хлорметил)ферроцен получен при взаимодействии 1,1′-*бис*-(оксиметил)ферроцена и PCl_3 в ацетоне в присутствии пиридина при 0° С, однако вследствие его низкой стабильности использовался в реакциях без выделения [3а].

При действии сухого HCl в эфире на диферроценилкарбинол образуется смесь диферроценилхлорметана и его гидрохлорида [4]:

$$Fc_2CHOH + HCl \longrightarrow Fc_2CHCl + Fc_2CHCl \cdot HCl.$$

При пропускании сухих галогенводородов через раствор винилферроцена в пентане (или α-оксиэтилферроцена в эфире в присутствии активной окиси алюминия) при —78° С были выделены α-хлор- и α-бромэтилферро-

цены [5], а при добавлении брома к винилферроцену в пентане при —78° С образуется α,β-дибромэтилферроцен [5]:

$$FcCH{=}CH_2 + HX \longrightarrow FcCH(X)CH_3, \qquad X = Cl, Br,$$

$$FcCH\langle^{OH}_{CH_3} + HCl \longrightarrow FcCHClCH_3,$$

$$FcCH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow FcCHBrCH_2Br.$$

Показано, что восстановление кетонов ферроценового ряда трифенилстаннаном в присутствии хлористого ацетила протекает через промежуточное образование α-хлорэтилферроцена [6, 7]:

$$FcCOR + HSnPh_3 \longrightarrow \underset{OSnPh_3}{FcCHR} \xrightarrow{AcCl} \underset{OCOMe}{FcCHR} \xrightarrow{AcCl} \underset{Cl}{FcCHR} \xrightarrow{HSnPh_3} FcCH_2R.$$

α-Галогенметилферроцены представляют собой твердые вещества, кристаллизующиеся из безводного эфира или пентана при пониженных температурах. α,β-Дибромэтилферроцен устойчив при —78° С, α-хлорэтилферроцен устойчив в течение нескольких дней при хранении в вакууме при —15° С; при комнатной температуре на воздухе оба соединения постепенно разлагаются, очень легко гидролизуются.

Обработкой α-хлорэтилферроцена азидом натрия при —78° С получен соответствующий азид [5]:

$$FcCHClCH_3 + NaN_3 \longrightarrow FcCH(N_3)CH_3.$$

Хлорметилферроцен дает соответствующий азид только при нагревании в бензоле [7а].

$$FcCH_2Cl + NaN_3 \longrightarrow FcCH_2N_3.$$

Добавление раствора α,β-дибромэтилферроцена к амиду калия в жидком аммиаке приводит к ферроценилацетилену [5]:

$$FcCHBrCH_2Br + KNH_2 \longrightarrow FcC{\equiv}CH.$$

Хлорметилферроцен легко реагирует с органическими соединениями щелочных металлов [2, 8]:

$$FcCH_2Cl + \underset{NHCHO}{KC}(COOEt)_2 \longrightarrow FcCH_2\underset{NHCHO}{C}(COOEt)_2,$$

$$FcCH_2Cl + o\text{-}Li{-}CB_{10}H_{10}CR \longrightarrow FcCH_2{-}CB_{10}H_{10}CR\text{-}o.$$

При действии циклопентадиена в хлористом метилене хлорметилферроцен вступает в реакцию 1,4-циклоприсоединения; при этом происходит гетеролиз связи углерод—хлор и промежуточно образуется ферроценилметильный катион [9, 10] (подробнее см. раздел V.В.г. настоящей главы):

CH₂Cl-ферроцен (Fe) + циклопентадиен ⟶ Fe

Изучена скорость этанолиза хлорметил- [3] и α-хлорэтилферроценов [11].

Хлорметил- и 1,1′-*бис*-(хлорметил)ферроцены реагируют с натриевыми солями тетразолов и 1,2,4-триазолов с образованием продуктов N-алки-

лирования; замещение протекает в положения 1 и 2 гетероциклов [3а 11а]:

$$FcCH_2Cl + Na^+ \text{[триазолид-анион, R]} \longrightarrow FcCH_2\text{—N(триазол)—R} + FcCH_2\text{—N(триазол)—R}$$

Предполагается, что трихлорметилферроцен образуется в качестве промежуточного продукта при взаимодействии ферроцена с трихлоруксусной кислотой в нитробензоле в присутствии хлорной меди и пиридина [12] а производные α,α-дихлорметилферроцена получаются при термическом разложении натриевых солей тозилгидразонов ацилферроценов [13]:

$$FcH + CCl_3COOH \longrightarrow [FcCCl_3] \xrightarrow{OH^-} FcCOOH,$$

$$FcCR{=}NN(Na)Ts \xrightarrow{CCl_4} FcCR{=}CCl_2 + [FcCCl_2R] \longrightarrow FcCOR. \qquad R = Me, Ph$$

α-Галогеналкилферроцены не нашли широкого применения в синтезе α-ферроценилалкильных производных из-за их малой доступности и низкой стабильности. Ключевым соединением при синтезе ферроценилметильных соединений $FcCH_2X$ является N,N-диметиламинометилферроцен, $FcCH_2NMe_2$

II. N,N-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕРРОЦЕН. СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Очень удобным методом введения ферроценилметильной группы в органические соединения являются синтезы с помощью солей ферроценилметиламмония.

Диметиламинометилирование ферроцена и его производных описано выше (см. гл. 3, раздел IV). При металлировании N,N-диметиламинометилферроцена, $FcCH_2NMe_2$, бутиллитием замещение происходит в положение 2 циклопентадиенильного кольца, что позволило получить целую серию 1,2-дизамещенных ферроценов (см. гл. 14, раздел II). Производные ферроцена, имеющие кроме CH_2NMe_2-группы другие заместители, легко вступают в различные реакции, не затрагивающие эту группу. Превращения такого рода, позволившие получить серию 1,2-дизамещенных ферроценов согласно следующей схеме, приведены в табл. 1:

$$\text{Fe}(C_5H_5)(C_5H_3\text{-}1\text{-}CH_2NMe_2\text{-}2\text{-}X) \longrightarrow \text{Fe}(C_5H_5)(C_5H_3\text{-}1\text{-}CH_2NMe_2\text{-}2\text{-}Y)$$

Наиболее характерными превращениями аминогруппы в N,N-диметиламинометилферроцене являются реакции конденсации и образование четвертичных аммонийных солей.

При нагревании в присутствии хлористого цинка и соляной кислоты N,N-диметиламинометилферроцен вступает в реакцию гомоконденсации [38—40] или соконденсации с ферроценом [41] с образованием ферроценилметильных полимеров $[—FcCH_2—]_n$. На первой стадии процесса образуется соль состава $2FcCH_2NMe_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2HCl$, которая была выделена [40]. Затем эта соль превращается в ферроценилметильный катион.

$$2FcCH_2NMe_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2HCl \longrightarrow 2[FcCH_2NMe_2H]^+[ZnCl_4]^{2-} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2HNMe_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2HCl + [Fc\overset{+}{C}H_2].$$

Таблица 1. 1,2-Дизамещенные ферроцены, полученные из производных N,N-диметиламинометилферроцена

Заместитель X в исходном соединении	Реагент	Заместитель Y в продукте реакции	Выход, %	Литература
$-CH{=}CH_2$	H_2, Pd/C	—Et	78	[14]
$-CH{=}CHMe$	H_2, Pd/C	—Pr-*n*	Количественный	[15]
–Cu	PhJ	—Ph	73	[16]
–Ag	PhJ	—Ph	77	[16a]
–Cu	*p*-JC_6H_4Me	—C_6H_4Me-*p*	63	[17]
–Cu	α-Иоднафталин	—α-Нафтил	76	[16]
–Cu	β-Иоднафталин	—β-Нафтил	74	[17]
–Cu	FcJ	—Fc	57	[17]
–Ag	FcJ + CuJ	—Fc	50	[17a]
–Ag	$CuC_5H_4Mn(CO)_3$	—$C_5H_4Mn(CO)_3$	37	[17a]
–Ag	$AgC_5H_4Mn(CO)_3$	—$C_5H_4Mn(CO)_3$	16	[17a]
–C(Fc)(Me)OH	H_3PO_4	—$C(Fc){=}CH_2$	86	[18]
$-B(OH)_2$	$Cu(OCOMe)_2$	$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2NMe_2)$ | $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2NMe_2)$ (см. *1)		
		центросимметричный изомер *2	54	[19]
			27	[20]
			—	[21]
		несимметричный изомер *2	41	[19]
			21	[20]
			—	[21]
–Cu	$BrC_5H_4FeC_5H_4Et$	—$C_5H_4FeC_5H_4Et$	27	[22]
–Cu	$ClC_5H_4FeC_5H_4J$	—$C_5H_4FeC_5H_4Cl$	38	[22]
$-AuPPh_3$	Br_2	—Br	96 (см.*3)	[23]
$-B(OH)_2$	$CuBr_2$	—Br	—	[24]
			95	[25]
			84	[26]
$-B(OH)_2$	$CuCl_2$	—Cl	96	[26]
			83	[27]
			48	[25]
–HgCl	J_2	—J	40—47	[26, 28]
–Ag	J_2	—J	—	[16a]
–Br	$Cu(OCOMe)_2$	—OCOMe	—	[24]
$-CH_2OH$	MeOH + MeCOOH	—CH_2OMe	44	[29]
–COMe	KBH_4	—CHMeOH	—	[30]
–COMe	EtMgX	—CMeEtOH	—	[30]
–COEt	MeMgX	—CMeEtOH	—	[30]
–COEt	PhMgX	—CEtPhOH	—	[30]
–COPh	EtMgX	—CEtPhOH	—	[30]
–COPh	KBH_4	—CHPhOH	—	[31]
	$LiAlH_4$	—CHPhOH	—	[32]
$P^+Ph_2MeJ^-$, CH_2NMe_2, CPh_2OH, Fe (см. *4)	NaOH	—CPh_2OH	85	[33]
$-CH_2OMe$	1) Li, THF; 2) Ph_2CO,	—CH_2CPh_2OH	26	[29]
$-CH_2OH$	MnO_2	—CHO	64	[29]

Таблица 1 (окончание)

Заместитель X в исходном соединении	Реагент	Заместитель Y в продукте реакции	Выход, %	Литература
—CHPhOH	$NaCH(COOEt)_2$	$—CHPhCH(COOEt)_2$	60	[34]
—CHO	NH_2OH, HCl/H_2O	—CH=NOH	—	[29]
—CH=NOH	$C_6H_{11}N{=}C{=}NC_6H_{11}$	—CN	49	[29]
$—CH_2OH$	$(Me_2N)_2CH_2$	$—CH_2NMe_2$	60	[35]
—CHO	$PhCH_2SH$	$—CH_2(SCH_2Ph)_2$	—	[36]
$—B(OH)_2$	$HgCl_2$	—HgCl	64	[28]
—HgCl	$(DBA)_nPd$	[циклопалладированный димер: CH_2, NMe_2, Pd, Cl, Fe]$_2$ (см. *[1])	56,5	[37]
[циклопалладированный димер: CH_2, NMe_2, Pd, Cl, Fe]$_2$ (см. *[1])	Na(acac)	[комплекс: CH_2, NMe_2, Pd, O, C—Me, CH, Me, Fe] (см. *[1])	—	[37а]
	CO в MeOH	—COOMe	70	[37б]
	$CH_2{=}CHCOMe + Me_3N$	—CH=CHCOMe	80	[37б]
	$CH_2{=}CHCOMe + Et_3N$	—CH=CHCOMe	27	[37в]
	$CH_2{=}CHPh + Et_3N$	—CH=CHPh	33	[37в]
	$CH_2{=}CHCOOEt + Et_3N$	—CH=CHCOOEt	55	[37в]
	$CH_2{=}C(Me)COOMe + Et_3N$	—CH=C(Me)COOMe	28	[37в]
	$CH_2{=}CHCN + Et_3N$	—CH=CHCN	30	[37в]
	$CH_2{=}CHCOPh + Et_3N$	—CH=CHCOPh	59	[37в]
—CH=CHCOMe	Et_3SiH в CF_3COOH	—Bu	—	[37б]

Примечание. Реакции литийорганических соединений (X = Li) приведены в гл. 14, табл. 2.

*[1] Аномальные продукты реакции приведены полностью. *[2] В работах [19] и [20] оба изомера разделены хроматографически на Al_2O_3. В работе [21] синтез обоих изомеров осуществлен из оптически активной аминоборной кислоты. *[3] Одновременно с выходом 32% образуется продукт сдваивания

[структура: два ферроценильных фрагмента с группами H_2CNMe_2, связанные между собой; Fe, Fe]

*[4] Исходное соединение получено из [структура: ферроцен с заместителями PPh_2, CH_2NMe_2, CPh_2OH; Fe] и иодистого метила.

Катион далее вступает в реакцию электрофильного замещения водорода в N,N-диметиламинометилферроцене или в ферроцене.

При нагревании N,N-диметиламинометилферроцена с метиловыми эфирами бензойной и антраниловой кислот или с уксусным ангидридом получают сложные эфиры ферроценилкарбинола [42]:

$$FcCH_2NMe_2 + RCOOMe \longrightarrow FcCH_2OCOR, \qquad R = Ph,\ o\text{-}C_6H_4NH_2,$$

$$FcCH_2NMe_2 + Ac_2O \longrightarrow FcCH_2OAc.$$

Гидрирование N,N-диметиламинометилферроцена над Ni Ренея в метаноле (160° С, 67 *атм* H_2) приводит к метилферроцену (выход 93%) [43].

$$FcCH_2NMe_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} FcCH_3 + HNMe_2.$$

При окислении N,N-диметиламинометилферроцена 18%-ной H_2O_2 с количественным выходом образуется N-окись N,N-диметиламинометилферроцена, которая бурно разлагается при нагревании выше 110° С [43а].

Галогенуглеводороды легко реагируют с N,N-диметиламинометилферроценом с образованием четвертичных солей аммония с высокими, часто количественными выходами. Полученные таким путем соли приведены в табл. 2. Иодметилат N,N-диметиламинометилферроцена был синтезирован также из ферроценилальдегида гидрированием последнего над никелем при 165 *атм* в метаноле в присутствии диметиламина с последующей обработкой иодистым метилом (выход 76%) [57].

При действии иодистого метила на производные ферроцена, содержащие в качестве заместителей одновременно третичные амины и фосфины, реакция протекает в зависимости от условий по двум реакционным путям — по атому фосфора и по атому азота [33]:

$$[1\text{-}PPh_2\text{-}2\text{-}CH_2N^+Me_3J^-\text{-}C_5H_3]Fe(C_5H_5) \xleftarrow[(1:1)]{MeJ} [1\text{-}PPh_2\text{-}2\text{-}CH_2NMe_2\text{-}C_5H_3]Fe(C_5H_5) \xrightarrow{\text{избыток } MeJ} [1\text{-}P^+Ph_2MeJ^-\text{-}2\text{-}CH_2N^+Me_3J^-\text{-}C_5H_3]Fe(C_5H_5)$$

Стерически затрудненный аминофосфин I образует при этом только моноиодметилат по атому фосфора [33].

$$\underset{\mathbf{I}}{[PPh_2,\ CH_2NMe_2,\ CPh_2OH\text{-}C_5H_2]Fe(C_5H_5)} \xrightarrow{MeJ} [P^+Ph_2MeJ^-,\ CH_2NMe_2,\ CPh_2OH\text{-}C_5H_2]Fe(C_5H_5)$$

Бромистый изопропил реагирует с N,N-диметиламинометилферроценом аномально [46], образуя бромистый диметил-*бис*-(ферроценилметил)аммоний. Вероятно, первоначально образуется соль с изопропильным радикалом, которая обладает напряженной структурой вследствие стерического влияния изопропильной группы и гетеролитически распадается в момент образования. Ферроценилметильный радикал алкилирует N,N-диметиламинометилферроцен.

$$FcCH_2NMe_2 + Me_2CHBr \longrightarrow \{[FcCH_2NMe_2CHMe_2]^+ Br^-\} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Me_2CHNMe_2 + FcCH_2^+ \xrightarrow{FcCH_2NMe_2} [(FcCH_2)_2 NMe_2]^+ Br^-.$$

Эта же соль была получена по реакции Брауна при взаимодействии $FcCH_2NMe_2$ с бромцианом [50].

Не удается получить четвертичные соли из N-фениламинометилферроцена [58]: метилирование его иодистым метилом в ацетонитриле приводит к смеси N-метил-N-ферроценилметиланилина и N,N-*бис*-(ферроценилметил)-анилина:

$$FcCH_2NHPh + MeJ \longrightarrow FcCH_2N(Me)Ph + (FcCH_2)_2NPh.$$

Таблица 2. Соли N,N-диметиламинометилферроцена

$FcCH_2NMe_2 + XY \rightarrow [FcCH_2NMe_2X]^+Y^-$

Реагент	Полученное соединение	Выход, %	Литература
MeJ	$[FcCH_2N^+Me_3]J^-$	95	[44, 45]
	$[FcCH_2N^+Me_3]^{\cdot}$ (см.*[1])	Количественный	[46]
	$[FcCH_2N^+Me_3]ClO_4^-$ (см.*[2])	—	[47, 48]
EtJ	$[FcCH_2N^+Me_2Et]J^-$	96	[46]
	$[FcCH_2N^+Me_2Et]$ (см.*[1])	Количественный	[46]
EtBr	$[FcCH_2N^+Me_2Et]Br^-$	95	[49]
n-PrBr	$[FcCH_2N^+Me_2Pr\text{-}n]Br^-$	Количественный	[46]
	$[FcCH_2N^+Me_2Pr]J^-$ (см.*[2])	88	[46]
n-BuJ	$[FcCH_2N^+Me_2Bu\text{-}n]J^-$	92	[46]
n-$C_9H_{19}J$	$[FcCH_2N^+Me_2(C_9H_{19}\text{-}n)]J^-$	94	[46]
n-$C_9H_{19}Br$	$[FcCH_2N^+Me_2(C_9H_{19}\text{-}n)]Br^-$	78	[46]
$CH_2{=}CHCH_2Br$	$[FcCH_2N^+Me_2(CH_2CH{=}CH_2)]Br^-$	Количественный	[46]
	$[FcCH_2N^+Me_2(CH_2CH{=}CH_2)]J^-$ (см.*[2])	89	[46]
	$[FcCH_2N^+Me_2(CH_2CH{=}CH_2)]$ (см.*[1])	Количественный	[46]
$PhCH_2Cl$	$[FcCH_2N^+Me_2(CH_2Ph)]Cl^-$	»	[46]
	$[FcCH_2N^+Me_2(CH_2Ph)]J^-$ (см.*[2])	»	[46]
$ClCH_2COOEt$	$[FcCH_2N^+Me_2(CH_2COOEt)]Cl^-$	84	[46]
$PhCOCH_2Br$	$[FcCH_2N^+Me_2(CH_2COPh)]Br^-$	82	[46]
i-PrBr	$[(FcCH_2)_2N^+Me_2]Br^-$	83	[46]
BrCN	$[(FcCH_2)_2N^+Me_2]Br^-$	96	[50]
$ClCH_2CH_2Cl$	$[FcCH_2NMe_2(CH_2CH_2Cl)]^+Cl^-$	—	[50a]
	$[(FcCH_2)_2N^+Me_2]J^-$	Количественный	[50]
	$[(FcCH_2)_2N^+Me_2]$ (см.*[1])	94	[50]
MeJ	$[FcCH_2N^+Et_2Me]J^-$ (см.*[3])	—	[51]
K_2PdCl_4, диоксан	$[(FcCH_2NMe_2)_2Pd]Cl_2$	82	[52]
K_2PdCl_4, H_2O	$[FcCH_2N^+HMe_2]_2[PdCl_4]^{2-}$	92	[52]
Na_2PtCl_4, H_2O	$[FcCH_2N^+HMe_2]_2[PtCl_4]^{2-}$	72	[52]
$Na_2Pd(CN)_4$, H_2O	$[FcCH_2N^+HMe_2]_2[Pd(CN)_4]^{2-}$	78	[52]
$Na_2Pt(CN)_4$, H_2O	$[FcCH_2N^+HMe_2]_2[Pt(CN)_4]^{2-}$	88	[52]
$CoBr_2$, EtOH	$[FcCH_2N^+HMe_2]Br^-$	—	[53]
CoJ_2, EtOH	$[FcCH_2N^+HMe_2]J^-$	—	[53]
$Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, EtOH	$[FcCH_2N^+HMe_2](ClO_4)^-$	—	[53]
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, EtOH	$[FcCH_2N^+HMe_2](NO_3)^-$	—	[53]
$CoSO_4 \cdot 6H_2O$, EtOH	$[FcCH_2N^+HMe_2](HSO_4)^-$	—	[53]
$CoCl_2$, CH_2Cl_2	$2FcCH_2NMe_2 \cdot CoCl_2 \cdot HCl$	—	[53]
$CoBr_2$, CH_2Cl_2	$2FcCH_2NMe_2 \cdot CoBr_2$	—	[53]
CoJ_2, CH_2Cl_2	$2FcCH_2NMe_2 \cdot CoJ_2$	—	[53]
$Co(NCS)_2$, CH_2Cl_2	$2FcCH_2NMe_2 \cdot Co(NCS)_2$	—	[53]
$NiCl_2$, CH_2Cl_2	$2FcCH_2NMe_2 \cdot NiCl_2$	—	[53]
$NiBr_2$, CH_2Cl_2	$2FcCH_2NMe_2 \cdot NiBr_2$	—	[53]
NiJ_2, CH_2Cl_2	$2FcCH_2NMe_2 \cdot NiJ_2$	—	[53]
$Ni(NCS)_2$, CH_2Cl_2	$2FcCH_2NMe_2 \cdot Ni(NCS)_2$	—	[53]
$ZnCl_2$, HCl	$[FcCH_2N^+HMe_2]ZnCl_4^- \cdot H_2O$	84,3	[40]
HCl, MeOH	$[FcCH_2N^+HMe_2]Cl^-$	80,5	[40]
HCl, CH_2Cl_2	$[FcCH_2N^+HMe_2]Cl^-$	—	[40]
MCl_2 (M = Co, Cu), H_2O	$[FcCH_2N^+HMe_2]Cl^-$	90—95	[54]
HCl, H_2O	$[FcCH_2N^+HMe_2]Cl^-$	—	[55]

Таблица 2 (окончание)

Реагент	Полученное соединение	Выход, %	Литература
HNO_3, CH_2Cl_2	$[FcCH_2N^+HMe_2](NO_3)^-$	90—95	[54]
$M(NO_3)_2$ (M = Co, Cu), H_2O	$[FcCH_2N^+HMe_2](NO_3)^-$	—	[54]
CuJ, C_6H_6	$FcCH_2NMe_2 \cdot CuJ$	75	[16]
$TiCl_4$, CH_2Cl_2	$FcCH_2NMe_2 \cdot TiCl_4$	—	[56]
$TiBr_4$, CH_2Cl_2	$FcCH_2NMe_2 \cdot TiBr_4$	—	[56]
$SnCl_4$, CH_2Cl_2	$FcCH_2NMe_2 \cdot SnCl_4$	—	[56]
$ZrCl_4$, CH_2Cl_2	$FcCH_2NMe_2 \cdot ZrCl_4$	—	[56]
p-$MeC_6H_4SO_2Cl$	$[FcCH_2NMe_2SO_2C_6H_4Me$-*p*$]^+Cl^-$	80	[56a]

*[1] Соединение выделено в виде пикрата, полученного обменной реакцией аниона в четвертичной соли. *[2] Соль получена обменной реакцией аниона в четвертичной соли. *[3] Соль получена из $FcCH_2NEt_2$ и MeJ.

Соответственно при взаимодействии N-метил-N-фениламинометилферроцена с иодистым метилом в бензиловом спирте выделяют только бензилферроценилметиловый эфир [58]:

$$FcCH_2N(Me)Ph + MeJ + PhCH_2OH \longrightarrow FcCH_2OCH_2Ph.$$

Образование именно таких соединений можно объяснить, если допустить, что аммониевые соли сразу распадаются с отщеплением ферроценилалкильных катионов [58].

Галогенводороды, кислоты и соли металлов также реагируют с N,N-диметиламинометилферроценом. Полученные при этом солеобразные комплексные соединения приведены в табл. 2. Направление взаимодействия с K_2PdCl_4 зависит от условий реакции: в водных растворах и в диоксане образуются обычные комплексные соли [52] (см. табл. 2), а в метаноле в присутствии ацетата натрия происходит орто-металлирование по циклопентадиенильному кольцу с образованием хелатного комплекса, имеющего координационную связь между атомами азота и палладия [59]:

CH2NMe2 / Fe — K_2PdCl_4, MeCOONa → CH2, NMe2, Pd, Cl, Fe, 2

Это же соединение образуется при взаимодействии соответствующего ртутьорганического производного ферроцена с комплексом нуль-валентного палладия с дибензилиденацетоном (DBA) [37]:

HgCl, CH2NMe2, Fe — $Pd_2(DBA)_3 \cdot C_6H_6$ → CH2, NMe2, Pd, Cl, Fe, 2

Метилпентакарбонилы марганца и рения реагируют с N,N-диметиламинометилферроценом различным образом: при кипячении с комплексом

рения $MeRe(CO)_5$ протекает металлирование в орто-положение циклопентадиенильного кольца, а комплекс марганца $MeMn(CO)_5$ металлирует одну из метильных групп, связанных с азотом; одновременно в обоих случаях происходит замещение одной CO-группы на аминную. В результате были получены следующие соединения [60]:

CH_2 NMe_2 $Re(CO)_4$ Fe Me CH_2—N---C H H $Mn(CO)_4$ Fe

Хелатные комплексы, содержащие 7-членный цикл, получены при взаимодействии солей Co^{2+} с 1-(N,N-диметиламинометил)-2-(α-пиридил)ферроценом [61]:

Me Me CH_2—N CoX_2 N Fe X = Cl, Br, SCN

1-(N,N-Диметиламинометил)-2-диферроценилфосфиноферроцен (L) проявляет комплексообразующие свойства в реакции с карбонилами металлов и с бораном [62]. При этом карбонилы металлов VI группы и железа образуют с этим лигандом комплексы типа $LM(CO)_4$, в которых L является бидентатным лигандом для M= Cr, Mo, W и монодентатным лигандом, координированным по атому фосфора, для M=Fe. Карбонил кобальта образует катионный комплекс $[L_2Co(CO)_3]^+$, в котором лиганд L координирует кобальт атомом фосфора. При реакции диборана B_2H_6 с L в хлористом метилене получен аддукт $L \cdot 2BH_3$.

Четвертичные соли N,N-диметиламинометилферроцена легко растворяются с выделением тепла в эфирных растворах магнийорганических соединений и эфирата безводного бромистого магния; это связано с образованием комплексов [63]. Структура комплексов не устанавливалась.

При фотолизе солей триалкилферроценилметиламмония образуются триалкиламмонийциклопентадиенилиды — кристаллические вещества, быстро осмоляющиеся на воздухе [64].

Соли N,N-диметиламинометилферроцена нашли очень широкое применение в качестве реагентов для введения ферроценилметильной группы. Полученные на их основе моно- и полизамещенные производные ферроцена различных классов представлены в табл. 3—5. Замена триалкиламиногруппы протекает в очень мягких условиях и гораздо легче, чем в бензольном ряду, как показано в работах А. Н. Несмеянова и сотр. [64а].

Аналогичные реакции характерны и для других солей N,N-диметиламинометилферроцена. Например, при действии спиртовых растворов щелочей на $[FcCH_2NMe_2SO_2C_6H_4CH_3\text{-}p]^+Cl^-$ легко образуются простые эфиры $FcCH_2OR$ [56а]. Реакция описана как для моноатомных спиртов, так и для двухатомных; в последнем случае с высокими выходами получены эфиры гликолей.

При проведении ферроценилметилирования солями N,N-диметиламинометилферроцена не требуется предварительное выделение самих солей —

Таблица 3. Производные ферроцена $FcCH_2R$, полученные из иодметилата N,N-диметиламинометилферроцена $FcCH_2N^+Me_3I^-$

Реагент	Заместитель R в полученном соединении *1	Выход, %	Литература
Na/Hg в H_2O	—H	90	[66]
	—H	94 *2	[67]
Na в NH_3	—H	85 *3	[68]
Na/Hg в D_2O	—D	80	[69]
MeMgJ	—Me (см.*4)	59	[70]
EtMgBr	—Et	63	[70]
$CH_2{=}CHMgBr$	$—CH{=}CH_2$	34	[70]
$CH_2{=}CHCH_2MgBr$	$—CH_2CH{=}CH_2$	53 *3	[70]
$PhC{\equiv}CLi$	$—C{\equiv}CPh$ (см.*5)	43	[71]
PhMgBr	—Ph	27	[70]
$PhCH_2MgCl$	$—CH_2Ph$	60	[70]
α-$C_{10}H_7MgBr$	—α-$C_{10}H_7$ (см.*4)	51	[70]
CpNa	—Cp	65	[72]
	—Cp	41	[73]
CpNa + $FeCl_2$	$Fe(C_5H_4CH_2Fc)_2$	12	[73]
NaOH	—OH	90—94	[45, 74, 75]
	—OH	90 *2	[76]
$(CH_2)_6N_4$, MeCOOH	FcCHO	37	[77]
	FcCHO	—	[78]
NaOH, MeOH	—OMe	83	[48]
NaOH, MeOH	—OMe (см.*6)	78	[46]
NaOH, EtOH	—OEt	63 *2	[49]
MeCOOEt	—OEt	42	[42]
n-BuOCOMe	—OBu-*n*	35	[42]
NaOH, *t*-BuOH	—OBu-*t*	9 *2	[49]
NaOH, $CH_2{=}CHCH_2OH$	$—OCH_2CH{=}CH_2$	60	[49]
n-$C_9H_{19}OH$	—OC_9H_{19}-*n* (см.*4)	28	[49]
n-$C_{10}H_{21}OH$	—$OC_{10}H_{21}$-*n* (см.*4)	30	[49]
PhONa	—OPh	80	[51]
PhONa	—OPh (см.*6)	72	[46]
NaOH, $PhCH_2OH$	$—OCH_2Ph$	80	[49]
$PhCH_2OH$	$—OCH_2Ph$	55	[49]
NaOH, (O)—CH_2OH	(O)—CH_2—	58	[49]
β-$C_{10}H_7ONa$	—$OC_{10}H_7$-β	40	[51]
$PhN{=}NC_6H_4ONa$-*p*	$—OC_6H_4N{=}NPh$	80	[51]
MeCOONa, 110°—150 °C	—OCOMe (см.*4)	39	[42]
MeCOOH, 95 °C	—OCOMe	25	[42]
—N, MeCN	O	88	[79]
—N, MeCN	O	54	[79]
1) $NaCH(COOEt)_2$,	$—CH(COOH)_2$	67	[1]
2) NaOH, EtONa		18	[80]
1) $NaCMe(COOEt)_2$, 2) Na_2CO_3	$—CMe(COOEt)_2$	—	[81]

Таблица 3 (продолжение)

Реагент	Заместитель R в полученном соединении,*[1]	Выход, %	Литература
$NaCEt(COOEt)_2$	$—CEt(COOEt)_2$	—	[82]
$NaCBu(COOEt)_2$	$—CBu(COOEt)_2$	—	[82]
$NaC(CH_2Ph)(COOEt)_2$	$—C(CH_2Ph)(COOEt)_2$	—	[82]
1) $NaCPh(COOEt)_2$, 2) Na_2CO_3	$—CPh(COOEt)_2$	—	[81]
$(MeCO)_2CH_2$, Na в DMFA	$—CH(COMe)_2$	70	[83]
или EtONa в толуоле	$—CH(COMe)_2$	—	[84]
$MeCOCH_2COOEt$, EtONa в EtOH	$—CH(COMe)(COOEt)$	85	[85]
		—	[84]
$FcCOCH_2COOEt$, Na	$—CH(COOEt)(COFc)$	24	[86]
EtOOCCOOEt, Na в DMFA или	$—C(COOEt)(COCOOEt)(CH_2Fc)$	27	[83]
EtONa в толуоле		—	[84]
KCN	—CN	—	[87] *[7]
	—CN	90—95	[88—90]
	—CN (см.*[6])	Количественный	[46]
	—CN	48	[80]
NaN_3	$—N_3$	62 *[8]	[91]
Na/Hg в H_2O	$—NMe_2$ (см.*[6])	64	[66]
RMgX, CoX_2	$—NMe_2$ (см.*[6])	70	[63]
$(Me_2N)_2CH_2$, CH_3COOH, H_3PO_4	$—NMe_2$	95	[35, 92, 93]
KNH_2, $NaNH_2$ в NH_3	$—CH_2NMe_2$	—	[87, 89]
	$—CH_2NMe_2$	60 *[7]	[44]
$PhNH_2$, 100 °C	—NHPh	75	[42]
	—NHPh	—	[94]
избыток $PhNH_2$, 186 °C	$—C_6H_4NH_2$ (смесь орто- и пара-изомеров)	82	[95]
избыток $PhNMe_2$, 135 °C	$—C_6H_4NMe_2$ (смесь орто- и пара-изомеров)	81	[95]
PhNHMe, Et_3N	—N(Me)Ph	70	[95]
PhNHMe, 140 °C	$—C_6H_4NHMe$ (смесь орто- и пара-изомеров)	86	[95]
PhNHCOMe, DMFA, 157 °C	—N(COMe)Ph, $—C_6H_4NH(COMe)$ (смесь орто- и пара-изомеров)	44	[95]
$p-NH_2C_6H_4OMe$	$—NHC_6H_4OMe-p$	76	[96]
$p-NH_2C_6H_4NO_2$	$—NHC_6H_4NO_2-p$	89	[96]
$p-NH_2C_6H_4Cl$	$—NHC_6H_4Cl-p$	—	[97]
NH_2COPh	—NHCOPh	91	[96]
n-BuLi	$—CH(Ph)NMe_2$ (см.*[6])	72	[96]
$PhCH_2MgCl$	$—CH(Ph)NMe_2$ (см.*[6])	21	[96]
KNH_2/NH_3	$—CH(Ph)NMe_2$ (см.*[6])	50	[96]
$PhCH_2CN$, Na в DMFA или	—CH(Ph)CN	35	[83]
EtONa в толуоле		—	[84]
Ph_2CHCN, Na в DMFA или	$—C(Ph)_2CN$	76	[83]
EtONa в толуоле		—	[84]

Таблица 3 (продолжение)

Реагент	Заместитель R в полученном соединении *¹	Выход, %	Литература
CN | Na—C—COOEt | NHCOMe	CN | —C—COOEt | NHCOMe	63	[1]
NHCHO | Na—C—COOEt | COOEt	NHCHO | —C—COOEt | COOEt	73	[80]
$CNCH_2COOEt + EtONa$	CN | $—C—CH_2Fc$ | COOEt	60	[85]
NH	—N	—	[84]
	—N	32	[98]
	—N	58,7	[99]
	—N	—	[79]
N— , $MeCN + H_2O$	—N	—	[79]
N— , $MeCN + H_2O$	—N	—	[79]
NH	—N	94	[42]
	—N	83	[98]
Me NH	Me —N	96	[100]
	Me —N	70	[101]
O NH	—N O	95	[42]
CO NK CO	CO —N CO	97	[42]
N ‖ CH NH	N ‖ CH N |	78	[102]
N ‖ CMe N H	N ‖ CMe N |	73	[102]
N ‖ CPh NH	N ‖ CPh N |	65	[102]

Таблица 3 (окончание)

Реагент	Заместитель R в полученном соединении *1	Выход, %	Литература
$NaNO_2$, MeCN	N—C—Fc ‖ ‖ Me—C N \ / O	40	[103]
$NaNO_2$, EtCN	N—C—Fc ‖ ‖ Et—C N \ / O	5	[103]
NaSH, N_2	—SH (см.*6)	90	[104]
NaSH, O_2	$—S—SCH_2Fc$	33	[42]
Na_2S	$—SCH_2Fc$	54	[42]
PhSH, KOH, H_2O	—SPh	85,6	[105]
p-MeC_6H_4SH, KOH, H_2O	$—SC_6H_4Me$-*p*	80	[105]
p-ClC_6H_4SH, KOH, H_2O	$—SC_6H_4Cl$-*p*	83	[105]
p-BrC_6H_4SH, KOH, H_2O	$—SC_6H_4Br$-*p*	79,5	[105]
p-$NO_2C_6H_4SH$, KOH, H_2O	$—SC_6H_4NO_2$-*p*	82,3	[105]
p-$MeCONHC_6H_4SH$, KOH, H_2O	$—SC_6H_4NHCOMe$-*p*	77,7	[105]
$PhCH_2SH$, KOH, H_2O	$—SCH_2Ph$	62,5	[105]
o-$MeOOCC_6H_4SH$, EtONa	$—SC_6H_4COOMe$-*o*	87,4	[105a]
o-$NH_2C_6H_4SH$, EtONa	$—SC_6H_4NH_2$-*o*	65	[105a]
$NH_2CH_2CH_2SH$, EtONa	$—SCH_2CH_2NH_2$	47,5	[105a]
$MeOOCCH_2SH$, EtONa	$—SCH_2COOMe$	82,2	[105a]
$EtOOCCH_2CH_2SH$, EtONa	$—SCH_2CH_2COOEt$	87,6	[105a]
Na_2SO_3	$—SO_3Na$	77	[51]
$PhSO_2Na$	$—SO_2Ph$	65,5	[105]
	$—SO_2Ph$	90	[106]
p-$MeCOC_6H_4SO_2Na$	$—SO_2C_6H_4NHCOMe$-*p*	81,6	[105]
$FcSO_2Na$	$—SO_2CH_2Fc$	92	[65]
KSCN	—SCN	46	[51, 107]
PPh_3	$—P^+Ph_3$	97	[71]
Ph_2PH	$—PPh_2$; $—(FcCH_2)P^+Ph_2J^-$	79; 23	[108]
$FcCH_2PPh_2$	$—(FcCH_2)P^+Ph_2J^-$	66 *9	[108]
$PhPH_2$	$—(FcCH_2)_2P^+PhJ^-$; —PHPh;	69 *2; 12;	[108]
	$—(FcCH_2)_2PPh$	12	
$Ph_2P(O)H$	$—P(O)Ph_2$	27 *2	[108]
$P(OEt)_3$	$—P(O)(OEt)_2$	—	[109]
$(MeO)_2P(=S)—SNa$	$—S—P(=S)(OMe)O^-N^+Me_4$	77,1	[109a]

*1 Иногда продукт реакции приводится полностью. *2 В виде примеси образуется $(FcCH_2)_2O$. *3 В виде примеси образуется $FcCH_2CH_2Fc$. *4 Соединение получено из $FcCH_2N^+Me_2EtBr^-$. *5 В присутствии избытка реагента образуются $FcCH_2CH_2NMe_2$ (62%) и $FcCH_2Ph$ (2%). *6 Соединение получено из $FcCH_2N^+Me_2(CH_2Ph)Cl^-$. *7 В работе [44] структура полученного вещества установлена неверно. *8 Одновременно образуются FcCHO и $FcCH_2OH$. *9 Одновременно образуется $FcCH_2OH$ (23%).

Таблица 4. Дизамещенные ферроцены, полученные из производных иодметилата N,N-диметиламинометилферроцена

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения, $X(R)C_{10}H_8Fe$		Выход, %	Литература
		X	R		
2-D	Na/NH_3	1-Me	2-D	81	[69]
	Na/Hg	1-Me	2-D	84	[69]
2-Me	Na/NH_3	1-Me	2-Me	78	[69]
	Na/Hg	1-Me	2-Me	70—90	[43, 69]
3-Me	Na/Ng	1-Me	3-Me	70—90 *[1]	[43, 51]
	5%-ный NaOH	$1\text{-}CH_2OH$	3-Me	— (см. *[2])	[110]
1′-Me	Na/Hg	1-Me	1′-Me	70—90	[43]
$2\text{-}CH_2D$	Na/Hg, D_2O	1-Me	$2\text{-}CH_2D$	38	[69]
2-Et	Na/Hg	1-Me	2-Et	77	[111]
	KOH	$1\text{-}CH_2OH$	2-Et	89	[111]
	KOH	$1\text{-}CH_2OH$	2-Et	47	[14]
3-Et	Na/Hg	1-Me	3-Et	90	[111]
	KOH	$1\text{-}CH_2OH$	3-Et	74	[111]
1′-Et	Na/Hg	1-Me	1′-Et	95	[111]
	KOH	$1\text{-}CH_2ON$	1′-Et	75	[109]
3-*i*-Pr	$(Me_2N)_2CH_2$	$1\text{-}Me_2NCH_2$	3-*i*-Pr	73	[35]
1′-*i*-Pr	$(Me_2N)_2CH_2$	$1\text{-}Me_2NCH_2$	1′-*i*-Pr	70 *[3]	[35]
$2\text{-}CH_2{=}CH$	NaOH	$1\text{-}CH_2OH$	$2\text{-}CH_2{=}CH$	44	[14]
	KCN	$1\text{-}NCCH_2$	$2\text{-}CH_2{=}CH$	72	[14]
2-EtCH=CH	Na/Hg	1-Me	2-EtCH=CH	45	[27]
2-Ph	NaOH	$1\text{-}CH_2OH$	2-Ph	79 *[2]	[17]
1′-Ph	Na/Hg	1-Me	1′-Ph	71	[112]
$1'\text{-}p\text{-}MeC_6H_4$	Na/Hg	1-Me	$1'\text{-}p\text{-}MeC_6H_4$	83	[113]
$2\text{-}\beta\text{-}C_{10}H_7$	NaOH	$1\text{-}CH_2OH$	$2\text{-}\beta\text{-}C_{10}H_7$	75 *[2]	[17]
2-Fc	NaOH	$1\text{-}CH_2OH$	2-Fc	95	[17]
	KCN	$1\text{-}NCCH_2$	2-Fc	73	[114]

Таблица 4 (продолжение)

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения, $X(R)C_{10}H_8Fe$		Выход, %	Литература
		X	R		
$C_5H_5FeC_5H_3$(2-Me) (см. *4) — $C_5H_5FeC_5H_3$(2-$CH_2\overset{+}{N}Me_3J^-$)	NaOH	$C_5H_5FeC_5H_3$(2-Me) (см. *4) — $C_5H_5FeC_5H_3$(2-CH_2OH)		82	[19, 20]
	NaOH	$C_5H_5FeC_5H_3$(2-Me) (см. *4) — $C_5H_5FeC_5H_3$(2-CH_2OH)		99	[115]
	NaOH, MeOH	$C_5H_5FeC_5H_3$(2-Me) — $C_5H_5FeC_5H_3$(2-CH_2OH)		35 *5	[19]
	$PhNH_2$	$C_5H_5FeC_5H_3$(2-Me) (см. *4) — $C_5H_5FeC_5H_3$(2-CH_2NHPh)		92	[19, 20]
	$[CH_2]_5NH$	$C_5H_5FeC_5H_3$(2-Me) (см. *4) — $C_5H_5FeC_5H_3$(2-$CH_2N[CH_2]_5$)		89	[19, 20]
	KCN	$C_5H_5FeC_5H_3$(2-Me) (см. *4) — $C_5H_5FeC_5H_3$(2-CH_2CN)		48	[19, 20]
	15%-ная CH_3COOH	[Me, CH_2, Fe, Fe]$_2$O (см. *4)		77; 62	[115]; [20]
2-CH_2OH	$PhNH_2$	1-$PhNHCH_2$	2-CH_2OH	36	[116]
	$PhNH_2$	1-$PhNHCH_2$	2-CH_2OH	49	[116]
	$[CH_2]_5NH$	1-$[CH_2]_5NCH_2$	2-CH_2OH	—	[116]
	$PhCH_2NH_2$	1-$PhCH_2NHCH_2$	2-CH_2OH	73	[116]
	NaOH	1-CH_2OH	2-CH_2OH	69	[117]
	NaOH	1-CH_2OH	2-CH_2OH	—	[118]

	10%-ная Na_2CO_3	1-CH_2OH	2-CH_2OH	35	[119]
	$NaCH(COOEt)_2$	1-$(EtOCO)_2CHCH_2$	2-$(EtOCO)_2CHCH_2$	80	[120]
2-MeCHOH	NaOH	1-CH_2OH (2 стереоизомера)	2-MeCHOH	72 и 79	[18]
	NaOH	1-CH_2OH	2-MeCHOH	—	[30]
2-MeEtCOH	OH^-	1-CH_2OH	2-MeEtCOH	—	[30]
2-PhCHOH	KOH	1-CH_2OH	2-PhCHOH	—	[31, 32]
	$NaCH(COOEt)_2$	1-$(EtOCO)_2CHCH_2$ (2 стереоизомера)	2-$(EtOCO)_2CHCHPh$	—	[120]
2-EtPhCOH	OH^-	1-CH_2OH	2-EtPhCOH	—	[30]
2-FcMeCOH	NaOH	1-CH_2OH	2-FcMeCOH	48	[117]
	NaOH	1-CH_2OH	2-FcMeCOH	66	[18]
2-Ph_2COH	KOH	1-CH_2OH	2-Ph_2COH	50	[121]
	Ag_2O, EtOH	1-CH_2OEt	2-Ph_2COH	79	[122]
	AgCN	1-CH_2OH	2-Ph_2COH	29	[98]
	CH_3COOH, EtOH	1-CH_2OEt	2-Ph_2COH	73	[98]
	EtONa, EtOH	1-CH_2OEt	2-Ph_2COH	98	[122]
	избыток $HOCH_2CH_2OH$, NaOH	1-$HOCH_2CH_2OCH_2$	2-Ph_2COH	38 *2	[98]
	PhOH, NaOH	1-$PhOCH_2$	2-Ph_2COH	70	[98]
	KSCN	$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Ph_2COH)$—$CH_2$—O—$CH_2$—$C_5H_3(2\text{-}Ph_2COH)FeC_5H_5$ (см. *4)		8	[98]
	Na/NH_3	1-Me	2-Ph_2COH	56	[68]
	Na/Hg	1-Me	2-Ph_2COH	22	[100]
	KNH_2, моноглим	[ферроцено-конденсированный цикл: O, Ph, Ph, Fe] (см *4)		79	[121, 123]

Таблица 4 (продолжение)

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения $X(R)C_{10}H_8Fe$		Выход, %	Литература
		X	R		
$2\text{-}Ph_2COH$	$[CH_2]_6NH_4$, CH_3COOH	1-CHO	$2\text{-}Ph_2COH$	88	[117]
	MnO_2	1-CHO	$2\text{-}Ph_2COH$	75	[124]
	$[CH_2]_4NH$	$1\text{-}[CH_2]_4NCH_2$	$2\text{-}Ph_2COH$	90	[98]
	$[CH_2]_5NH$	$1\text{-}[CH_2]_5NCH_2$	$2\text{-}Ph_2COH$	98	[98]
	Ph_2NH	$1\text{-}Ph_2NCH_2$	$2\text{-}Ph_2COH$	38	[98]
	KCN, H_2O	$1\text{-}NCCH_2$	$2\text{-}Ph_2COH$	75	[121]
	KCN, H_2O	$1\text{-}NCCH_2$	$2\text{-}Ph_2COH$	—	[123]
	KCN, водный EtOH	$1\text{-}H_2NCOCH_2$	$2\text{-}Ph_2COH$	69	[124, 125]
	Na_2S	$[C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Ph_2COH)CH_2]_2$	S (см. *4)	58	[98]
	Na_2S	$[C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Ph_2COH)CH_2\text{—}S\text{—}]_2$	(см. *4)	27	[98]
2-FcPhCOH	NaOH	$1\text{-}CH_2OH$ (2 стереоизомера)	2-FcPhCOH	53 и 93 *2	[124]
	KCN, H_2O	$1\text{-}NCCH_2$ (2 стереоизомера)	2-FcPhCOH	100 и 87	[124]
	KCN, водный EtOH	$1\text{-}H_2NCOCH_2$ (2 стереоизомера)	2-FcPhCOH	63 и 71	[124]
2-(… OH)	Na/Hg, водный TGF	1-Me	2-(… OH)	24; 68	[126]
	Na/Hg, водный EtOH	$1\text{-}CH_2OEt$	2-(… OH)	73	[126]

OMe (смесь 1,2-, 1,3- и 1,1′-изомеров)	Na/Hg	Me (смесь 1,2-, 1,3- и 1,1′-изомеров)	OMe	90	[126a]
2-PhCO	Na/Hg	1-Me	2-PhCH(OH)	38	[69]
	Na/NH_3	1-Me	2-PhCO	52	[69]
2-COOH	1) Me_2SO_4 2) NaOH, MeOH 3) Na/Hg	1-Me	2-COOH	42	[127]
	Na/Hg, D_2O	1-CH_2D	2-COOH	32—40	[128]
	Me_2SO_4	1-$J^-Me_3N^+CH_2$	2-COOMe	—	[127]
2-COOMe	Na/Hg	1-Me	2-COOMe	42	[127]
	Na, EtOH	1-Me	2-COOMe	15	[127]
2-OCOMe	1) NaOH; 2) MeJ	1-CH_2OMe	2-OMe	2	[24]
2-PhNHCO	Na/NH_3	1-Me	2-CH_2OH	59	[69]
	Na/Hg	1-Me	2-PhNHCO	50	[69]
2-(2-C_5H_4N)	H_2O	1-CH_2OH	2-(2-C_5H_4N)	59	[18]
	$[CH_2]_6N_4$, CH_3COOH	1-CHO	2-(2-C_5H_4N)	33	[18]
2-$(HO)_2B$	NaOH	1-CH_2OH	2-H	—	[25, 26]
	NaOH, MeOH	1-$FcCH_2OCH_2$	2-H	—	[25]
2-Ph_2P	NaOH	1-CH_2OH	2-Ph_2P	59	[33]
	PhONa	1-CH_2OPh	2-Ph_2P	50	[33]
	$[CH_2]_5NH$	1-$[CH_2]_5NCH_2$	2-Ph_2P	71	[33]
2-Me_3Si	Na/Hg	1-Me	2-Me_3Si	56	[69]
	Na/Hg, D_2O	1-CH_2D	2-Me_3Si	87	[69]
	Na/NH_3	1-Me	2-Me_3Si	78	[69]
	NaN_3	1-N_3CH_2	2-Me_3Si	—	[129]
	NaOH	1-CH_2OH	2-Me_3Si	85	[129a]
	PhONa	1-$PhOCH_2$	2-Me_3Si	85	[129a]
	$PhNH_2$	1-$PhNHCH_2$	2-Me_3Si	95	[129a]
	$[CH_2]_5NH$	1-$[CH_2]_5NCH_2$	2-Me_3Si	66	[129a]

Таблица 4 (продолжение)

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения, $X(R)C_{10}H_8Fe$ X	R	Выход, %	Литература
2-Cl	Na/Hg	1-Me	2-Cl	94	[69]
	Na/Hg	1-Me	2-Cl	64	[27]
	Na/Hg, D_2O	1-CH_2D	2-Cl	54	[69]
	NaOH	1-CH_2OH	2-Cl	72	[26]
	NaOH	1-CH_2OH	2-Cl	—	[25]
	PhONa	1-$PhOCH_2$	2-Cl	38	[26]
	PhONa	1-$PhOCH_2$	2-Cl	—	[25]
	$PhNH_2$	1-$PhNHCH_2$	2-Cl	80	[26]
	$[CH_2]_5NH$	1-$[CH_2]_5NCH_2$	2-Cl	67	[26]
2-Br	NaOH	1-CH_2OH	2-Br	41	[25, 26]
	PhONa	1-$PhOCH_2$	2-Br	51	[25, 26]
	$[CH_2]_5NH$	1-$[CH_2]_5NCH_2$	2-Br	43	[26]
2-J	NaOH	1-CH_2OH	2-J	65	[26]
	PhONa	1-$PhOCH_2$	2-J	50	[26]
	$PhNH_2$	1-$PhNHCH_2$	2-J	40	[26]
2-MeS	Na/Hg	1-Me	2-MeS	96	[130]
2-$J^-MePh_2P^+$	NaOH	1-CH_2OH	2-H	76	[33]
	PhOH, NaOH	1-CH_2OPh	2-H	64	[33]
$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2NMe_2)$ | $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2N^+Me_3J^-)$ (см. *4)	Na/Ng	$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2NMe_2)$ | $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Me)$ (см. *4)		82	[19, 20]
1'-$J^-Me_3N^+CH_2$	Na/NH_3	1-Me	1'-Me	66	[131]
	Na/Hg	1-Me	1'-Me	53	[69]
	Na/Hg	1-Me	1'-Me	94	[130a]
	NaOH	1-CH_2OH	1'-CH_2OH	87	[130a]
	NaOH	1-CH_2OH	1'-CH_2OH	—	[72]
	MeONa, MeOH	1-CH_2OMe	1'-CH_2OMe	38	[130a]
$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2N^+Me_3J^-)$ | $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2N^+Me_3J^-)$ (см. *4)	Na/Hg	$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Me)$ | $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Me)$ (см. *4)		35	[20]

	Na/Hg	$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Me)$ – $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Me)$ (см. *4)	22 *6	[19]
	Na/Hg	$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Me)$ – $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}Me)$ (см. *4)	6 *6	[115]
	NaOH	O, CH_2, CH_2, Fe, Fe (см. *4)	54; 28	[20]; [115]
	$PhCH_2NH_2$	CH_2Ph, N, CH_2, CH_2, Fe, Fe (см. *4)	79	[20]
	Na_2S	S, CH_2, CH_2, Fe, Fe (см. *4)	50	[20]

Таблица 4 (окончание)

Радикал R в исходных соединениях	Реагент	Полученные соединения, $X(R)C_{10}H_8Fe$		Выход, %	Литература
		X	R		
$C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2N^+Me_3J^-)$ — $SnMe_2$ — $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2N^+Me_3J^-)$ (см. *4)	$PhCH(Me)NH_2$	CH(Me)Ph; N; CH_2; CH_2; Sn; Me; Me; Fe; Fe (см. *4)		—	[132]

*1 Одновременно с выходом 27% образуется $1\text{-Me-3-HOCH}_2\text{—}C_5H_3FeC_5H_5$. *2 Одновременно образуется простой эфир карбинола. *3 Выход указан в расчете на пикрат амина. *4 Соединение приведено полностью. *5 Одновременно образуется метиловый эфир карбинола. *6 Одновременно протекает гидролиз одной из групп четвертичного аммония с образованием монокарбинола $C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-Me})\text{—}(2\text{-HOCH}_2)C_5H_3FeC_5H_5$, выход 59% [19] и 4% [115].

Таблица 5. Тризамещенные ферроцены, полученные из производных иодметилата N,N-диметиламинометилферроцена

Исходные соединения, $R^1R^2(CH_2N^+Me_3J^-)C_{10}H_7Fe$		Реагент	Полученные соединения, $R^1R^2R^3C_{10}H_7Fe$			Выход, %	Литература
R^1	R^2		R^1	R^2	R^3		
3-Me	$1'\text{-}J^-Me_3N^+CH_2$	Na/Hg	3-Me	1′-Me	1-Me	70—90	[43]
2-Et	$1'\text{-}J^-Me_3N^+CH_2$	Na/Hg	2-Et	1′-Me	1-Me	77	[109]
3-Et	$1'\text{-}J^-Me_3N^+CH_2$	Na/Hg	3-Et	1′-Me	1-Me	93	[109]
$2\text{-}Ph_2COH$	1′-PhCOH	Na/Hg	Ph; Ph; O; Fe (см.*)			—	[69]
		Na/NH_3	$2\text{-}Ph_2COH$	$1'\text{-}Ph_2COH$	1-Me	90	[68]
3-*i*-Pr	1′-*i*-Pr	$(Me_2N)_2CH_2$	3-*i*-Pr	1′-*i*-Pr	$1\text{-}Me_2NCH_2$	76	[35]
		$(Me_2N)_2CH_2$	3-*i*-Pr	1′-*i*-Pr	$1\text{-}Me_2NCH_2$	97	[93]

* Приведена структура соединения.

простые эфиры ферроценилкарбинола были получены с высокими выходами при нагревании смеси $FcCH_2NMe_2$ в соответствующем спирте в присутствии щелочи и солеобразующего галогенпроизводного — дихлорэтана [50а] или тозилхлорида [56а].

Изучение гидролитического расщепления солей $FcCH_2N^+Me_2(CH_2R)$ до ферроценилкарбинола в щелочных, нейтральных и кислых водных растворах показало, что гидролиз протекает по механизму S_N1 с промежуточным образованием ферроценилметильного катиона на стадии, определяющей скорость реакции [46]:

$$FcCH_2N^+Me_2(CH_2R)X^- \underset{}{\overset{\text{медленно}}{\rightleftarrows}} FcCH_2^+ + Me_2NCH_2R,$$

$$FcCH_2^+ \xrightarrow{\text{быстро}} FcCH_2OH.$$

Легкость протекания реакции и направление расщепления (по связи $FcCH_2$—N, а не по связи $PhCH_2$—N при R=Ph) свидетельствуют о том, что ферроценильное ядро стабилизирует соседний катионный центр в гораздо большей степени, чем бензольное.

На основании изучения кинетики гидролиза сделан вывод о том, что в переходном состоянии α-углеродный (карбониевый) атом связан как с одним атомом углерода пятичленного кольца ферроцена, так и с атомом железа; переходное состояние фульвенового типа при этом не реализуется [64б].

Сравнительное влияние ферроценила, фенила и других групп на радикальный центр было изучено на примере реакции расщепления солей $FcCH_2N^+Me_2(CH_2R)X^-$ реактивами Гриньяра в присутствии безводного хлористого кобальта, протекающего по цепному радикальному механизму. Результаты показывают, что ферроценовое ядро стабилизирует соседний радикальный центр в меньшей степени, чем бензольное [63].

Было проведено также сравнительное изучение восстановления пара-замещенных бензильных солей $FcCH_2N^+Me_2(CH_2C_6H_4R\text{-}p)X^-$ натрием в жидком аммиаке и амальгамой натрия по Эмде [69]. Сделан вывод, что восстановление протекает через анионное переходное состояние и что влияние ферроценила как заместителя сильнее фенила и слабее *п*-толила.

В ряду превращений производных N,N-диметиламинометилферроцена и их четвертичных аммонийных солей (см. табл. 1 и 4) особый интерес с точки зрения стереохимии (см. гл. 7) представляют реакции 1,2-диметиламинометилферроценборной кислоты (II). При нагревании кислоты II с водным раствором ацетата меди получают два стереоизомера 2,2-*бис*-(диметиламинометил)биферроценила [19]:

$B(OH)_2$, CH_2NMe_2, Fe — **II** + $Cu(OCOMe)_2$ $\xrightarrow{50°C}$ **III** + **IV**

III, 41% [19]; 21% [20]   **IV**, 54% [19]; 27% [20]

Эти же изомеры были получены в результате сдваивания литиевого производного N,N-диметиламинометилферроцена под действием безводного хлористого кобальта [133]:

$$(1\text{-}Li)\text{-}(2\text{-}Me_2NCH_2)C_5H_3FeC_5H_5 + CoCl_2 \longrightarrow \underset{61\%}{III} + \underset{24\%}{IV}.$$

Оба стереоизомера легко разделяются хроматографически на окиси алюминия. Изомер III является *мезо*-формой, изомер IV — рацематом. Эти выводы были сделаны двумя независимыми способами: в результате синтеза обоих диастереоизомеров из оптически активной аминоборной кислоты II [21] и при расщеплении диастереоизомерных солей аминов IV и V [115].

Me

(Fe)—(Fe) V

CH_2NMe_2

Оптически активная кислота II, полученная расщеплением ее диастереомерных солей с (+)-винной кислотой, при сдваивании под действием ацетата меди образует два диастереоизомера — оптически неактивный (*R*,*S*)-изомер с т. пл. 203—205,5° С и оптически активный (конфигурация *R*,*R* или *S*,*S*) с т. пл. 103—105,5° С [21]. Амины III и IV были расщеплены с помощью дибензоил-(*R*)-винной кислоты [115]. По данным УФ- и ЯМР-спектров и измерения дипольных моментов изомер III имеет почти копланарную конформацию, в изомере IV наблюдается отклонение от копланарности.

Изомеры III и IV различаются по химическим свойствам — при действии иодистого метила изомер III дает только моноиодметилат, а изомер IV — дииодметилат. Обе соли были использованы для синтеза ряда изомерных оптически активных производных биферроценила [19, 20, 115] (см. табл. 4). Превращения с разрывом связи С—N в биферроценилах III протекают гораздо легче, чем в моноферроценильных соединениях [19].

Гетероаннулярный *бис*-(N,N-диметиламинометил)ферроцен $Fe(C_5H_4CH_2NMe_2)_2$ получен восстановлением α-диметиламинофульвена алюмогидридом лития в эфире с последующей реакцией с хлористым железом в тетрагидрофуране, выход 58% [134]:

$$C_5H_4{=}CHNMe_2 + \begin{matrix}1.\ LiAlH_4\\ 2.\ FeCl_2\end{matrix} \longrightarrow Fe(C_5H_4CH_2NMe_2)_2$$

Диамин (в смеси с ферроценом и моноамином) можно получить также с невысоким выходом при разложении N,N-диметиламинометилферроцена литием в безводном диэтиламине с последующей обработкой реакционной массы хлористым железом в тетрагидрофуране [72]. Описаны пикрат и иодметилат 1,1′-*бис*-(N,N-диметиламинометил)ферроцена; последний при щелочном гидролизе дает диол $Fe(C_5H_4CH_2OH)_2$ [72].

III. АНАЛОГИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕРРОЦЕНА

Описано большое количество соединений, включающих структурный фрагмент Fc—C—N. В том числе получены различные гетероциклические производные, в которых азот входит в цикл (N-ферроценилметилпирролидин, α-ферроценилпиридин и др.) (см. гл. 3, раздел VI.Б и гл. 11, раздел III). Описаны соединения, содержащие наряду с группой CR_2NMe_2 различные заместители в ферроценовом ядре, в том числе вторую группу CR_2NMe_2.

Реакционная способность большинства этих соединений сходна с реакционной способностью N,N-диметиламинометилферроцена. Металлирование также происходит в положение 2 циклопентадиенильного кольца (см. гл. 3 раздел VI.Б). Четвертичные аммонийные соли аналогов N,N-диметиламинометилферроцена используются как ферроценилалкилирующие реагенты

Довольно разнообразное синтетическое применение нашли соли N-(α-ферроценилалкил)пиридиния. Много работ по исследованию замещенных (ферроценилметил)аминов типа $Fc{-}C(R)_2NMe_2$, где R=Me, Ph, NMe_2 и др. Описаны винилоги N,N-диметиламинометилферроцена, например $FcCH{=}CRCH_2NMe_2$.

А. СОЛИ N-(α-ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)ПИРИДИНИЯ

При взаимодействии моно- и *бис*-(α-оксиалкил)ферроценов с *п*-толуолсульфохлоридом в пиридине образуются четвертичные соли аммония — *п*-толуолсульфонаты N-(α-ферроценилалкил)пиридиния [135, 136]. Эфиры *п*-толуолсульфокислоты не получаются.

$$XC_5H_4FeC_5H_4CHROH + p\text{-}MeC_6H_4SO_2Cl + C_5H_5N \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [XC_5H_4FeC_5H_4CHRN^+C_5H_5]\,O_3^-SC_6H_4Me\text{-}p,$$

$$Fe(C_5H_4CH_2OH)_2 + p\text{-}MeC_6H_4SO_2Cl + C_5H_5N \longrightarrow Fe\,[C_5H_4CH_2N^+C_5H_5O_3^-SC_6H_4Me\text{-}p]\,[C_5H_4CH_2N^+C_5H_5Cl^-]$$

Дихлорид 1,1′-*бис*-(метилпиридиний)ферроцена образуется при действии хлористого тионила в пиридине на 1,1′-*бис*-(оксиметил)ферроцен [136].

Соли N-(α-ферроценилалкил)пиридиния, подобно солям триалкилферроценилметиламмония, являются хорошими ферроценилалкилирующими агентами: при гидролизе они превращаются в исходные карбинолы, с водными растворами цианистого калия образуют нитрилы замещенных ферроценилуксусных кислот [135]:

$$[XC_5H_4FeC_5H_4CHRN^+C_5H_5]\,O_3^-SC_6H_4Me\text{-}p + KCN \longrightarrow$$
$$\longrightarrow XC_5H_4FeC_5H_4CHRCN + p\text{-}MeC_6H_4SO_3Na + C_5H_5N.$$

Соли N-(α-ферроценилметил)пиридиния более активны в реакциях нуклеофильного замещения, чем соли N,N-диметиламинометилферроцена. Последний не реагирует с анионами моно- и полинитроалканов, в то время как тозилат N-(α-ферроценилметил)пиридиния образует β-нитроалкилферроцены [137]:

$$[FcCH_2N^+C_5H_5]\,O_3^-SC_6H_4Me\text{-}p + RR'C^-(NO_2)Li^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow FcCH_2C(NO_2)RR' + C_5H_5N + Li^+SO_3^-C_6H_4Me\text{-}p,$$

$R = H$, $R' = Me$, COOMe, COOEt, NO_2; $R = Me$, $R' = Me$;

$R = NO_2$, $R' = Me$, Et, $CH_2C(NO_2)_2Me$, CH_2CH_2COOMe, CH_2CH_2CN, CH_2CH_2COMe.

Реакция протекает при нагревании обоих компонентов в абсолютном метаноле, выходы С-алкилированных продуктов колеблются в зависимости от структуры нитроалканов в пределах 40—60%. Кроме нитроалкилферроценов из реакционной смеси выделены соединения (в основном FcCHO и $FcCH_2OH$), образование которых связано с параллельно идущей реакцией О-алкилирования солей нитроалканов. Снижение температуры реакции позволяет уменьшить выход побочных продуктов и увеличить выход нитроалкилферроценов [138].

Образование азидов из солей N-(α-ферроценилметил)пиридиния протекает в более мягких условиях и с большими выходами, чем из иодметилатов. Реакцию проводят при нагревании соединений с водными или спиртовыми растворами азида натрия; в качестве побочных продуктов при этом образуется ферроценилкарбинол или его простые эфиры [5а]:

$$[FcCH_2N^+C_5H_5]\,O_3^-SC_6H_4Me\text{-}p \xrightarrow[ROH]{NaN_3} FcCH_2N_3 + FcCH_2OR,$$

Литиевые соли полинитрометанов $(NO_2)_3CH$ и $(NO_2)_2CH(CN)$ не образуют с тозилатом (ферроценилметил)пиридиния продуктов нуклеофильного замещения; в этом случае протекает лишь обмен аниона в четвертичной соли с образованием $FcCH_2N^+C_5H_5C^-(NO_2)_2R$ ($R=NO_2$, CN) [137].

Литиевые соли первичных нитраминов реагируют с тозилатом (ферроценилметил)пиридиния аналогично солям нитроалканов, получаются ферроценилметил-N-нитрамины [139]:

$$[FcCH_2N^+C_5H_5]\,O_3^-SC_6H_4Me\text{-}p + Li^+N^-(NO_2)R \longrightarrow$$
$$\longrightarrow FcCH_2N(NO_2)R + NC_5H_5 + Li^+SO_3^-C_6H_4Me\text{-}p,$$
$$R = Me,\ CH_2CH_2CN,\ CH_2CH_2N(NO_2)H,\ CH_2CH_2C(NO_2)_2Me.$$

Литиевая соль нитроуретана также дает ферроценилметилнитрамин. Промежуточно получается N-ферроценилметил-N-нитроуретан, который далее расщепляется под действием пиридина, выделяющегося в результате алкилирования.

$$FcCH_2N^+C_5H_5 + N^-(NO_2)COOEt + MeOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [FcCH_2N(NO_2)COOEt + NC_5H_5] \longrightarrow FcCH_2N(NO_2)H + MeOCOOEt.$$

Дилитиевая соль метилендинитрамина образует с $[FcCH_2N^+C_5H_5]O_3^-SC_6H_4Me\text{-}p$ *бис*-(ферроценилметил)нитрамин по следующей схеме:

$$\left[FcCH_2\overset{+}{N}C_5H_5\right]O_3^-SC_6H_4Me\text{-}p + Li^+N^-(NO_2)CH_2N^-(NO_2)Li^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \left[FcCH_2\text{—}\underset{NO_2}{N}\text{—}CH_2\text{—}\underset{NO_2}{N^-}Li^+ \longrightarrow FcCH_2N^-(NO_2)Li^+ + CH_2{=}N(NO_2)\right] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow FcCH_2N(NO_2)CH_2Fc.$$

Соли 1,1'-*бис*-(метилпиридиний)ферроцена также реагируют с солями нитроалканов $LiC(NO_2)RR'$ и первичных нитраминов $LiN(NO_2)R$ в метаноле [136]. При этом в зависимости от соотношения исходных соединений образуются моно- или дизамещенные производные $MeOCH_2C_5H_4FeC_5H_4CH_2X$ и $Fe(C_5H_4CH_2X)_2$ соответственно ($X=C(NO_2)RR'$ или $N(NO_2)R$). В сильно разбавленных метанольных растворах получен только диметиловый эфир $Fe(C_5H_4CH_2OMe)_2$.

Б. ПРОИЗВОДНЫЕ (ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛ)АМИНА

Замещенные (ферроценилметил)амины типа $FcCH(R)NR'_2$ получают из соответствующих ферроценилкарбинолов. При взаимодействии с HBF_4 в эфире карбинолы превращаются в соли α-ферроценилкарбения, которые с аминами образуют α-аминоалкилферроцены [140, 141]:

$$FcCR(R')OH \xrightarrow{HBF_4} FcC^+RR' \xrightarrow{R''_2NH} FcCR(R')NR''_2.$$

Таким способом получают α-(ферроценилметил)амины с различными заместителями у α-углеродного атома (главным образом ароматическими) и у атома азота. Другой метод превращения ферроценилкарбинолов в амины — действие диметиламина или тетраметилдиаминометана в уксусной кислоте или комплекса $Me_2NH\cdot AlCl_3$ [33, 92, 93, 142—144]:

$$FcCH(R)OH + (Me_2N)_2CH_2 \longrightarrow FcCH(R)NMe_2 \qquad R = H\ (95\%),\ Me\ (35\%),\ Et\ (43\%).$$

Образовавшийся амин $FcCH(R)NMe_2$ в уксусной кислоте расщепляется по Гофману, если R — алкильная группа; получающийся замещенный винилферроцен затем превращается в винилог N,N-диметиламинометилферроцена $FcCH{=}C(R)CH_2NMe_2$ [35, 93].

N,N-Диметил-α-ферроценилэтиламин получен также из эфиров метилферроценилкарбинола FcCH(Me)OCOMe и $FcCH(Me)OSO_2Me$ при действии диметиламина [145—147].

N,N-Диметил-α-ферроценилбензиламин синтезирован из соответствующего карбинола через азид [148]:

$$FcCH(Ph)OH \xrightarrow{HN_3} FcCH(Ph)N_3 \xrightarrow{H_2/Pt} FcCH(Ph)NH_2,$$

$$FcCH(Ph)NH_2 \xrightarrow[MeOH]{HCHO,\ NaBH_4} FcCH(Ph)NMe_2.$$

Описан синтез $FcCH(Me)NMe_2$ и $FcCH(CH_2Ph)NMe_2$ из ферроценилальдегида [74]. Сначала взаимодействием альдегида с Me_2NH и NaCN получают $FcCH(CN)NMe_2$, который затем реагирует с MeMgJ или $PhCH_2MgCl$, давая $FcCH(Me)NMe_2$ или $FcCH(CH_2Ph)NMe_2$ соответственно.

Способы получения других структурных аналогов N,N-диметиламинометилферроцена будут приведены при описании их реакций.

Большинство соединений $FcCH(R)NMe_2$ образуют четвертичные соли аммония, для которых осуществлены превращения, аналогичные превращениям солей $FcCH_2NMe_2$ [50, 143, 146, 147]. Однако реакционная способность α-замещенных солей $[FcCH(R)N^+Me_2R']X^-$ выше, чем у ферроценилметильных соединений (R=H). Так, иодметилат амина $FcCH(Me)NMe_2$ термически малостабилен, в отличие от $FcCH_2N^+Me_3J^-$, и при кипячении в бензоле превращается в винилферроцен [35], а амин $FcCH(CH_2Ph)NMe_2$ при взаимодействии с иодистым метилом в ацетонитриле при 0° C образует не иодметилат, а продукт его превращения [58]:

$$FcCH(CH_2Ph)NMe_2 + MeJ \longrightarrow FcCH{=}CHPh.$$

В то же время иодметилат (α,β-диферроценилэтил)диметиламина, $[FcCH_2CH(Fc)N^+Me_3]J^-$, устойчив при кипячении в ацетонитриле [50].

Оптически активный амин $Fc\overset{*}{C}H(Me)NMe_2$ был разделен на оптические антиподы в виде солей (+)-*R*-винной кислоты [144, 145]. Было показано, что при приведенных ниже циклах реакций все превращения у асимметрического атома углерода высокостереоспецифичны (кроме реакции *7*, протекающей с частичной рацемизацией) [146, 149, 150]:

1 — $CH_2O+NaBH_4$ в метаноле при 0 °C (90%); *2* — MeJ в ацетоне при 0 °C (97%); *3* — Me_2NH в ацетонитриле при комнатной температуре (70%); 4 — концентрированный водный аммиак в ацетонитриле при комнатной температуре (69%); *5* — NaN_3 в кипящем водном тетрагидрофуране (1 : 1); *6* — $K_2[Sn(OH)_4]$ в водном метилцеллозольве при 20 °C (90%) или $NaH_2Al(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ в кипящем эфире (87%); *7* — $NaOOCCH_3$ в диметилформамиде при комнатной температуре (7,4%); *8* — NaN_3 в водном метаноле (1 : 3) при комнатной температуре (63%); *9* — в кипящем водном тетрагидрофуране (1 : 1) (77%); *10* — уксусный ангидрид в пиридине при комнатной температуре (87%); *11* — в водном ацетоне (1 : 1) (89%) или в водном этаноле, тетрагидрофуране и т. д. при комнатной температуре; *12* — в смеси метанол : ацетонитрил (1 : 1) при комнатной температуре (83%);

13 — концентрированный водный аммиак в метаноле при комнатной температуре (40%); *14* — Me_2NH в водном метаноле (4 : 1) при комнатной температуре (94%); *15* — NaOMe в метаноле при комнатной температуре (63%); *16* — $COCl_2$ в эфире при —20 °C, затем Me_2NH в изопропиловом спирте при —20 °C (58%) или сначала $AlCl_3$, затем Me_2NH (80%); *17* — *н*-BuLi в кипящей смеси гексан : эфир, затем Me_2SO_4.

Высокая стереоспецифичность реакций свидетельствует о существенном влиянии α-ферроценильной группы на механизм превращений.

Превращения аминогруппы, протекающие с полным сохранением конфигурации у атома углерода при нуклеофильном замещении, описаны для α-амино[3]ферроценофанов VI и VII [151—153].

Все превращения в ферроценофанах, протекающие через промежуточное образование α-карбокатиона, стереоспецифичны. Однако конфигурационная стабильность третичного катиона ниже, чем вторичного.

Металлирование α-(диметиламино)этилферроцена бутиллитием протекает стереоселективно в положение 2; при использовании в реакции оптически активного амина (*R*) получают два изомера (*R*,*S* и *R*,*R*) с соотношением 4 : 96 [144, 154]:

(*R*,*R*)-Изомер реагирует с *п*-анизилальдегидом с образованием двух изомерных карбинолов, разделенных хроматографически на силикагеле [155, 156].

Абсолютная конфигурация соединения VIII установлена на основании данных рентгеноструктурного анализа [155, 156]; конформация обоих карбинолов стабилизирована за счет образования внутримолекулярных водородных связей H . . . N и H . . . Fe. В водном растворе протекает изомеризация IX в VIII [155].

Литиевые производные соединений VIII и IX были использованы для синтеза других оптически активных 1,2-производных ферроцена [144, 154 157] (табл. 6). Четвертичные соли аминов, замещенных в положении 2

Таблица 6. Ферроцены, полученные из производных N,N-диметил-α-ферроценилэтиламина, $FcCH(Me)NMe_2$

Исходные соединения $R^1R^2R^3C_{10}H_7Fe$			Реагент	Полученные соединения $R^1R^2R^3C_{10}H_7Fe$			Выход, %	Литература
R^1	R^2	R^3		R^1	R^2	R^3		
1-Li	2-$Me_2NCH(Me)$	H *1	MeJ	1-Me	2-$Me_2NCH(Me)$	H	66	[154]
			EtJ	1-Et	2-$Me_2NCH(Me)$	H	47	[154]
			Me_3SiCl	1-Me_3Si	2-$Me_2NCH(Me)$	H	61	[154]
			CH_2O	1-CH_2OH	2-$Me_2NCH(Me)$	H *2	58	[144, 154]
			Ph_2CO	1-Ph_2COH	2-$Me_2NCH(Me)$	H *2	52	[144, 154]
1-Li	2-$Me_2NCH(Me)$	H	*p*-$MeOC_6H_4CHO$	1-*p*-$MeOC_6H_4$— —CH(OH) (2-стереоизомера)	2-$Me_2NCH(Me)$	H	28 и 16	[155, 156]
1-Li	2-$Me_2NCH(Me)$	H *3	Ph_2PCl	1-Ph_2P	2-$Me_2NCH(Me)$	H	—	[157]
			Me_2PCl	1-Me_2P	2-$Me_2NCH(Me)$	H	—	[157]
1-Me_3Si	2-$Me_2NCH(Me)$	H *2	MeJ, ацетон	1-Me_3Si	2-$CH_2{=}CH$	H *3	75	[144]
			MeJ, MeOH	1-Me_3Si	2-CH(OMe)Me	H *4	—	[144]
1-Me_3Si	2-$Me_2NCH(Me)$	H *5	MeJ, MeONa, MeOH	1-Me_3Si	2-CH(OMe)Me	H	95	[144; 150]
1-Me_3Si	2-$Me_2NCH(Me)$	H *6	MeJ, NaN_3	1-Me_3Si	2-$CH(N_3)Me$	H *2	80	[144]
1-Me_3Si	2-$CH(N_3)Me$	H *2	$SnCl_2$, KOH	1-Me_3Si	2-$CH(NH_2)Me$	H *2	95	[144]
1-Ph_2COH	2-$Me_2NCH(Me)$	H *2	MeJ, ацетон	1-Ph_2COH	2-$CH_2{=}CH$	H *3	22	[144]
1-$Ph_2P(O)$	2-$Me_2NCH(Me)$	H	MeJ, ацетон	1-$Ph_2P(O)$	2-$CH_2{=}CH$	H	—	[157]
1-$Ph_2P(O)$	2-$CH_2{=}CH$	H	H_2/[Rh]	1-Ph_2P	2-Et	H	—	[157]
			$LiAlH_4$	1-Ph_2P	2-Et	H	—	[157]
1-Li	1′-Li	2-$Me_2NCH(Me)$	Ph_2PCl	1-Ph_2P	1′-Ph_2P	2-$Me_2NCH(Me)$	—	[157]
1-Ph_2P	1′-Ph_2P	2-$Me_2NCH(Me)$ *2	Ac_2O	1-Ph_2P	1′-Ph_2P	2-CH(OAc)Me *2	—	[158]
1-Ph_2P	1′-Ph_2P	2-CH(OAc)Me	1) *n*-BuLi, 2) H_2O	1-Ph_2P	1′-Ph_2P	2-CH(OH)Me	Количественный	[158]

*1 Соединение имеет (*R*,*R*)-конфигурацию; *2 (*R*,*S*)-конфигурацию; *3 (*S*)-конфигурацию. *4 Смесь (*R*,*S*)- и (*S*,*S*)-изомеров (2 : 1). *5 Смесь (*R*,*S*)- и (*R*,*R*)-изомеров. *6 Соединение имеет (*S*,*S*)-конфигурацию.

не удалось выделить при обработке иодистым метилом в ацетоне, так как сразу образуются соответствующие замещенные винилферроцены [144, 157].

При палладировании N,N-диметил-α-ферроценилэтиламина, как и в случае $FcCH_2NMe_2$, протекает орто-металлирование по циклопентадиенильному кольцу с образованием орто-палладированных диастереоизомеров, различающихся абсолютной конфигурацией планарно-хирального фрагмента [157а]. Один из диастереоизомеров был получен также из соответствующего ртутного производного [157б]:

Me H C—NMe_2 HgCl Fe $\xrightarrow{(DBA)_3Pd}$ Me H C NMe_2 Pd Cl Fe 2

Хиральные (аминоалкилферроценил)фосфины (см. табл. 6) образуют с соединениями родия и никеля комплексы, которые являются эффективными катализаторами асимметричного гидросилилирования [157], гидрирования [158, 159] и реакции реактива Гриньяра с бромистым винилом [160]. Благодаря наличию двух элементов хиральности — центра и плоскости — соединения обладают высокой степенью асимметрической индукции; этому способствует также присутствие в молекулах аминогруппы, которая взаимодействует с субстратом, повышая таким образом конформационную жесткость в диастереомерных интермедиатах [158, 160].

При обработке N,N-диметил-α-ферроценилэтиламина спиртовым раствором аммиака в автоклаве при 40° С с высоким выходом получают α-аминоэтилферроцен [147]:

$$FcCH(Me)NMe_2 \xrightarrow{NH_3} FcCH(Me)NH_2.$$

Первичный амин может быть получен также гидрированием гидразина ацетилферроцена над никелем Ренея при 100 *атм* (выход 32%) [161] и восстановлением соответствующего азида станнитом калия [150]:

$$FcC(Me){=}NOH + H_2 \longrightarrow FcCH(Me)NH_2 \longleftarrow FcCH(Me)N_3 + K_2[Sn(OH)_4].$$

Первичный амин $FcCH(Me)NH_2$ был разделен на оптические антиподы в виде солей (+)- и (—)-динитродифеновой и (+)-*R*-винной кислот [161]. Амин был первым примером получения оптически активного производного ферроцена с асимметрическим атомом углерода и является одним из ключевых соединений в стереохимии производных ферроцена.

Высокая стереоселективность реакций ферроценилалкиламинов делает эти соединения ценными реагентами при стереоспецифических синтезах. Изучение большого числа аминных компонентов, используемых для стереоселективного четырехкомпонентного синтеза пептидов (реакция Ugi), показало, что оптически активные ферроцены типа (1-R)-(2-NH_2CHR')$C_5H_3FeC_5H_5$, обладающие хиральной плоскостью и хиральным центром, оказались наиболее подходящими [154, 156, 162—164]. Это обусловлено следующими причинами: 1) ферроценилалкильная группа у атома азота, введенная в пептиды, может быть легко и в мягких условиях обменена на водород; 2) производные ферроцена, имеющие кроме хирального центра еще и хиральную плоскость, проявляют, в отличие от обычных органических аминов, сильную асимметрическую индукцию; 3) реакции нуклеофильного замещения у α-ферроценилалкильной группы протекают с высокой степенью стереоспецифичности у хирального центра; 4) соединения данного типа легкодоступны.

Гетероаннулярный диамин $Fe[C_5H_4CH(Me)NMe_2]_2$ был получен с высоким выходом из α-диметиламинофульвена при взаимодействии последнего с метиллитием и хлористым железом [134]:

$$C_5H_4{=}CHNMe_2 + MeLi + FeCl_2 \longrightarrow Fe[C_5H_4CH(Me)NMe_2]_2$$

Дииодметилат диамина неустойчив на воздухе и быстро разлагается, поэтому его используют обычно в дальнейших синтезах без выделения. Щелочной гидролиз дииодметилата диамина приводит к образованию не диола, а мостикового эфира [130а]:

$$Fe[C_5H_4CH(Me)N^+Me_3J^-]_2 + OH^- \longrightarrow Fe(C_5H_4CH(Me))_2O$$

При кипячении дииодметилата в водном этаноле получают смесь, содержащую в качестве основного продукта соответствующий диэтиловый эфир $Fe[C_5H_4CH(Me)OEt]_2$ (77%) и небольшие количества диола $Fe[C_5H_4CH(Me)OH]_2$ (2%), моноэтилового эфира $EtOCH(Me)C_5H_4FeC_5H_4$—$CH(Me)OH$ и циклического эфира, выделенного в виде двух изомеров с выходами 7 и 4% [130а]. Динитрил, который должен был бы образовываться при взаимодействии дииодметилата с цианистым калием, оказался неустойчив и не был выделен [130а].

Известны также соли гетероаннулярного тетрамина — ферроцен-1,1′-*бис*-N,N,N′,N′-тетраметилкарбамидиния (X) [165]. Они получены из *бис*-(диметиламино)фульвена и хлористого железа при нагревании в тетрагидрофуране (выход количественный).

$$C_5H_4{=}C(NMe_2)_2 + FeCl_2 \longrightarrow Fe[C_5H_4C^+(NMe_2)_2]_2\,2X^- \xrightarrow{C_5H_5Na} Fe[C_5H_4C(NMe_2){=}C_5H_4]_2$$

X = $FeCl_4$, BF_4, BPh_4 (X)

При щелочном гидролизе соли X получают карбоксамид $Fe(C_5H_4CONMe_2)_2$, а при действии кислоты образуется исходный фульвен. Циклопентадиенил натрия реагирует с солью X ($X{=}BF_4$), давая ферроцензамещенный аминофульвен.

IV. ФЕРРОЦЕНИЛКАРБИНОЛЫ

Реакции ферроценилкарбинолов, в которых возможно образование иона карбения, протекают в мягких условиях и с высокими степенями превращений. В первую очередь это относится к реакциям карбинолов, катализируемым кислотами. α-Оксиалкилферроцены легко генерируют карбениевый ион в присутствии уже небольших количеств кислоты.

В исключительно мягких условиях протекают реакции этерификации, дегидратации и диспропорционирования ферроценилкарбинолов.

18 Заказ № 2079

Нагревание ферроценилкарбинолов с соответствующим спиртом в присутствии небольших количеств уксусной кислоты является препаративным методом синтеза эфиров ферроценилкарбинола [166, 167].

$$FcCH_2OH + ROH \xrightarrow{CH_3COOH} FcCH_2OR.$$

При замене спиртов меркаптанами в этих же условиях получают ферроценилметил(алкил)сульфиды [168, 168а]. Электроноакцепторные заместители у α-углеродного атома ферроценилкарбинола сильно снижают реакционную способность оксигруппы: *бис*-(трифторметил)ферроценилкарбинол, $FcC(CF_3)_2OH$, не способен к образованию простых эфиров [169].

Нередко образование простых эфиров наблюдается уже в процессе получения ферроценилкарбинолов (см. табл. 3). Так, при восстановлении ферроценилальдегида над никелем Ренея получается простой эфир $(FcCH_2)_2O$ вместо ожидаемого карбинола, хотя ацетилферроцен в аналогичных условиях восстанавливается до FcCH(Me)OH [57]. При щелочном гидролизе иодметилата диметиламинометилферроцена продукт реакции всегда содержит около 11% *бис*-ферроценилметилового эфира [76], а дииодметилат 1,1′-*бис*-(α-диметиламиноэтил)ферроцена образует в этих же условиях только мостиковый эфир — 1,3-диметил-2-окса[3]ферроценофан [130а]. Если щелочной гидролиз иодметилата проводится не в воде, а в спиртах, то вместо ожидаемого ферроценилкарбинола в этих случаях с высокими выходами образуются его простые эфиры с соответствующими спиртами; иногда при этом выделяют *бис*-ферроценилметиловый эфир [46, 49, 51, 130а]. В отдельных случаях простые эфиры FcCHROR′ получают при кипячении иодметилата в соответствующем спирте (нониловом, дециловом) [49] или просто в процессе перекристаллизации карбинолов из спиртов [170, 171]. При восстановлении бензоилферроцена в спирте ($NaBH_4$ в метаноле [172] или $(i\text{-}PrO)_3Al$ в изопропаноле [170]) вместо фенилферроценилкарбинола образуются его простые эфиры (метиловый или изопропиловый соответственно).

Адсорбирование карбинолов на силикагеле [173, 174] или в присутствии небольших количеств кислых катализаторов [73, 167, 175—178] приводит к *бис*-ферроценилметиловым эфирам:

$$FcCH(R)OH \xrightarrow{H^+} FcCH(R)OCH(R)Fc.$$

Галоген-, $XC_5H_4FeC_5H_4CH(Me)OH$, и алкилзамещенные ферроценилкарбинолы, $RC_5H_4FeC_5H_4CH_2OH$, превращаются в простые *бис*-ферроценилметиловые эфиры при хранении и перегонке в вакууме [76]. Карбинолы с электроноакцепторными заместителями в циклопентадиенильном кольце или с ароматическими заместителями у α-углеродного атома более устойчивы при хранении [76, 174].

1,1′-*бис*-(α-Оксиалкил)ферроцены при действии кислот или тозилхлорида образуют циклические эфиры — 2-окса[3]ферроценофаны [130а, 172, 175, 176, 179—184]:

$$Fe(C_5H_4CH(R)OH)(C_5H_4CH(R')OH) \xrightarrow{H^+} Fe(C_5H_4CH(R))(C_5H_4CH(R'))O$$

2-Окса[3]ферроценофаны под действием газообразного H_2S в уксусной кислоте при комнатной температуре в течение часа превращаются в 2-тиа-[3]ферроценофаны. Реакция протекает с раскрытием цикла через промежуточное образование ферроценилметильного катиона и с полным обращением конфигурации. Каталитические количества концентрированной серной кислоты и трифторуксусной кислоты значительно снижают время реакции

(до 5 мин). Аналогично протекает превращение *бис*-ферроценилметилового эфира в тиопроизводное $(FcCH_2)_2S$ [185].

Дегидратация α-оксиалкилферроценов с образованием непредельных углеводородов ферроценового ряда протекает в очень мягких условиях и не имеет аналогий в бензольном ряду. При хранении на силикагеле или на окиси алюминия (иногда при встряхивании с окисью алюминия) наблюдается превращение α-оксиалкилферроценов в α-винилферроцены [176, 177, 186—191а]. Метилферроценилкарбинол образует при этом в зависимости от условий либо винилферроцен (при комнатной температуре со щелочной окисью алюминия [176, 177, 186]), либо 1,3-диферроценил-1-бутен (XI) (кипячение в бензоле с кислой окисью алюминия [186]):

$$FcCH(Me)OH \xrightarrow[\sim 20°C]{Al_2O_3} FcCH{=}CH_2$$

$$FcCH(Me)OH \xrightarrow[80°C]{Al_2O_3} FcCH{=}CHCH(Me)Fc \quad \text{XI}$$

Образование соединения XI происходит также при нагревании карбинола в уксусном ангидриде [192].

В работе [193] было описано превращение диметилферроценилкарбинола, $FcCMe_2OH$, с выходом 95% в 2-ферроценилпропен, $FcC(Me){=}CH_2$, в двухфазной системе четыреххлористый углерод—20%-ная H_2SO_4. На основании этих данных, а также на основании изучения растворов карбинола и олефина в серной кислоте был сделан вывод, что промежуточный ферроценилкарбениевый ион FcC^+Me_2 гораздо быстрее образует алкен, чем сольволизуется до карбинола. Впоследствии при повторении этой работы было показано [194], что при нейтрализации раствора карбинола в 40%-ной серной кислоте водным раствором NaOH или ацетата натрия получают в основном карбинол, содержащий не более 5% олефина.

Направление дегидратации карбинолов (образование простых эфиров или ферроценилвинилов) зависит от структуры исходных соединений: метил(циклопропил)ферроценилкарбинол при обработке кислотой легко превращается в олефин $FcC(C_3H_5){=}CH_2$ [190], метил(2,2-диметилциклопропил)-ферроценилкарбинол в аналогичных условиях образует простой эфир [178], а хроматография (метилциклопропил)ферроценилкарбинола, $FcCR(OH)$—(C_3H_4Me) (R=Me, H), на SiO_2 протекает с раскрытием трехчленного цикла и образованием $Fc(R){=}CHCH_2CMe_2OH$ [190]. Реакции ферроценилциклопропиокарбинолов в растворах кислот, протекающие с раскрытием цикла, см. также в разделе V.B.к.

1,1'-*бис*-(α-Оксиалкил)ферроцены при нагревании в бензоле с Al_2O_3 превращаются в неустойчивые дивинилферроцены [130а, 176, 195] (как отмечено выше, при действии более кислых агентов протекает циклизация диолов).

$$Fe[C_5H_4CR(CH_2R')OH]_2 \longrightarrow Fe[C_5H_4CR{=}CHR']_2.$$

Метилвинилферроценилкарбинол, $FcC(CH{=}CH_2)MeOH$, при встряхивании его бензольного раствора с насыщенным водным раствором $NaHSO_3$ [196] или при нагревании с $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ дегидратируется с образованием 2-ферроценилбутадиена-1,3, в последнем случае продукт дегидратации был выделен в виде бутадиенового комплекса карбонила железа [197, 198].

Аналогичным образом метилферроценилкарбинол был превращен в винилферроцен с количественным выходом при кипячении в толуоле в присутствии сульфата меди [199]:

$$FcCH(Me)OH + CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow FcCH{=}CH_2.$$

Дегидратирующее действие бисульфатов на α-оксиалкилферроцены с образованием олефинов описано в работе [188]. В некоторых случаях замещен-

ные винилферроцены были получены пиролизом ацетатов соответствующих карбинолов [188, 200]. Последнюю реакцию можно осуществлять нагреванием карбинола с уксусным ангидридом и безводным ацетатом калия; таким путем были получены фенил-2-ферроценилэтилен [201] и 1,2-диферроценилэтилен [202]; в аналогичных условиях фенил(ферроценилметил)карбинол, $FcCH_2CH(OH)Ph$, образует не олефин, а соответствующий ацетат [201]. Диол $Fc(4\text{-}MeOC_6H_4)C(OH)CH_2CH_2C(OH)(C_6H_4OMe\text{-}4)Fc$ при нагревании, действии кислот или перекристаллизации дегидратируется до 2,5-*бис*-(4-метоксифенил)-2,5-диферроценилфурана, а при действии *п*-толуолсульфокислоты — до бутадиена $Fc(4\text{-}MeOC_6H_4)C{=}CHCH{=}C(C_6H_4OMe\text{-}4)Fc$ [202а].

Описана дегидратация ферроценил(тригалогенметил)- и ферроценил(дихлорметил)карбинола до $FcCH{=}CX_2$ (X=Cl, Br) под действием концентрированной серной кислоты [200]:

$$\underset{\displaystyle OH}{FcCHCX_3} + H_2SO_4 \longrightarrow FcCH{=}CX_2.$$

В условиях получения 1,1′-*бис*-(α-окси-β-цианоэтил)ферроцена, $Fe[C_5H_4CH(OH)CH_2CN]_2$, восстановлением β-цианозамещенного диацетилферроцена, $Fe(C_5H_4COCH_2CN)_2$, выделен продукт частичной дегидратации $CNCH_2CH(OH)C_5H_4FeC_5H_4CH{=}CHCN$, который образуется также при встряхивании раствора дикарбинола $Fe[C_5H_4CH(OH)CH_2CN]_2$ в эфире с разбавленной соляной кислотой. Полная дегидратация с образованием $Fe(C_5H_4CH{=}{=}CHCN)_2$ протекает при обработке дикарбинола $POCl_3$ и при восстановлении $Fe(C_5H_4COCH_2COOEt)_2$ боргидридом натрия с образованием $Fe(C_5H_4CH{=}{=}CHCOOEt)_2$ [203].

При обработке 1-окси-1-фенилэтилферроцена, FcCPh(OH)Me, 6*N* соляной кислотой в присутствии кислорода наряду с обычным продуктом дегидратации $FcC(Ph){=}CH_2$ получены также бензоилферроцен и непредельный димер FcCPh=CHCMePhFc, образующийся в результате присоединения промежуточного карбениевого иона FcC^+PhMe к $FcCPh{=}CH_2$. 1-Окси-1-фенилэтилферроцен в присутствии SiO_2 или кислой окиси алюминия на воздухе наряду с другими димерными продуктами образует диолефин FcC(Ph)=CH—CH=C(Ph)Fc [204]. В отличие от монопроизводного гетероаннулярный диол $Fe[C_5H_4C(OH)MePh]_2$ в аналогичных условиях превращается в ферроценофаны и бициклические мостиковые соединения XII и XIII [205].

XII: R = Ph, X = O и O—O; R = OPh, X = O.

XIII

В некоторых случаях α-оксиалкилферроцены не удается выделить, так как в процессе их получения сразу образуются соответствующие олефины; например, при щелочном гидролизе иодметилата 1,2-диферроценил-1-диметиламиноэтана получают 1,2-диферроценилэтилен [50]. Иногда, особенно при наличии у α-углеродного атома заместителей, создающих пространственные затруднения (см. раздел III.Б), четвертичную соль α-аминоалкилферроцена вообще не удается получить, а при действии иодистого метила сразу образуются замещенные винилферроцены [144, 157, 206].

В работе [206а] измерены скорости параллельных реакций ферроценил-

алкильных катионов — присоединения с образованием карбинолов и элиминирования с образованием олефинов.

На основании легкости дегидратации α-оксиалкилферроценов были разработаны препаративные методы синтеза олефинов. Если при образовании карбинолов из кетонов взаимодействием с магнийорганическими соединениями [189] или восстановлением $LiAlH_4$ [206б] реакционную массу разлагать разбавленными растворами кислот, то с высокими, часто количественными выходами выделяют алкенилферроцены; при обработке реакционной массы водой выделяют ферроценилкарбинолы. Разветвленные α-оксиалкилферроцены с количественными выходами превращаются в соответствующие олефины при действии разбавленной соляной кислоты на растворы карбинолов в тетрагидрофуране, при встряхивании с кислой Al_2O_3 [177] или при нагревании с SiO_2 [191а].

При замещении оксигруппы в ферроценилметанолах на аминную образуются амины $FcCH_2NRH$. Эта реакция легко протекает при нагревании карбинолов с аминами в водной уксусной кислоте (при R = *t*-Bu, C_6H_{11}, $PhCH_2$, пиперидин), в водном метаноле в отсутствие кислоты (при R = Ph, *p*-$NO_2C_6H_4$, *p*-$MeOC_6H_4$) и в воде (R = CHO) [93, 126а, 207]. Механизм замещения включает первоначальное обратимое образование сопряженной кислоты $[FcCH_2OH_2]^+$ и последующее нуклеофильное взаимодействие с амином либо этого иона, либо катиона $[FcCH_2]^+$. О превращении ферроценилкарбинолов в амины см. также в разделе III.Б.

Распад α-оксиалкилферроценов в масс-спектрометре под действием электронного удара протекает в первую очередь с элиминированием воды [193—208а]. Легкость распада столь велика, что в некоторых случаях не наблюдается молекулярного иона карбинола. Образование олефинов из карбинолов наблюдалось и при газожидкостной хроматографии [193].

Реакция межмолекулярного гидридного переноса (ионное гидрирование) при взаимодействии ферроценилкарбинолов с триэтилсиланом и трифторуксусной кислотой в растворе уксусной кислоты также протекает через карбениевый ион.

$$\text{FcCH(Me)OH} \underset{-\text{H}_2\text{O}}{\overset{\text{H}^+}{\rightleftharpoons}} \text{FcC}^+\text{H(Me)} \xrightarrow{\text{H}^-} \text{FcCH}_2\text{Me}.$$

Выходы алкилферроценов — 70—90%, кроме $NCC_5H_4FeC_5H_4Et$, выход которого не превышает 55% [209]. Скорость восстановления карбинолов арилметильного типа больше, чем скорость восстановления ферроценилкарбинолов в одних и тех же условиях. Гидрирование ферроценовых диолов до 1,1'-диалкилферроценов при комнатной температуре протекает за несколько минут [210].

Пинаколиновая перегруппировка симметричного дифенилдиферроценилпинакона протекает в гораздо более мягких условиях (под действием газообразного хлористого водорода при комнатной температуре [170, 187] или просто при хроматографировании пинакона на окиси алюминия [187]), чем перегруппировка тетрафенилпинакона (в концентрированной соляной кислоте при 200°C) [211].

$$\text{Fc(Ph)C(OH)—C(OH)(Fc)Ph} \longrightarrow \text{Fc}_2\text{CPh—C(=O)Ph}$$

Изомеризация *трет*-β-ацетиленовых спиртов до непредельных кетонов, первой стадией которой является гетеролиз связи C—OH с образованием

иона карбения, в ферроценовом ряду идет в более мягких условиях, чем в ряду бензола или цимантрена [212].

$$Fc-\underset{Me}{\overset{OH}{C}}-CH_2-C\equiv CH \longrightarrow \left[\begin{matrix} Fc \\ Me \end{matrix}\!\!>\overset{+}{C}-\underset{H}{CH}-C\equiv CH \quad OH^-\right] \longrightarrow Fc-\underset{Me}{C}=CH-\underset{\|}{\overset{}{C}}Me \;(C=O)$$

V. α-ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫЕ ИОНЫ

α-Ферроценилалкильные катионы, выделенные в свободном состоянии в виде солей, а также образующиеся в качестве интермедиатов в реакционной среде, являются высокореакционноспособными соединениями. Для них описаны реакции нуклеофильного замещения, характерные для других ионов карбения, многочисленные перегруппировки с образованием более устойчивых катионов, различные реакции, приводящие к димерным и полимерным продуктам, а также ряд специфических превращений, обусловленных наличием в α-положении к карбениевому атому углерода ферроценового ядра.

Данные по устойчивости ферроценилкарбениевых ионов получены на основании изучения кинетики, стереохимии, природы и количественного соотношения продуктов различных реакций.

Ниже рассмотрены реакции некоторых производных ферроцена, протекающие через α-ферроценилкарбениевые ионы. В данный раздел включены реакции таких производных ферроцена, которые не имеют $FcCH_2$- или $FcCR_2$-групп (например, ацилферроцены, FcCOR, или α-алкенилферроцены, FcCH=CHR), но в процессе реакции образуют ферроценилкарбениевые ионы. Затем излагаются методы получения α-ферроценилкарбениевых солей и основные типы реакций, характерных для α-ферроценилкарбениевых ионов.

А. РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ α-ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫЕ ИОНЫ

а. Реакции ацилферроценов, протекающие через α-ферроценилкарбениевые ионы. Основность ацилферроценов

Ацилферроцены, имеющие карбонильную группу в α-положении к ферроценовому ядру, обладают повышенной основностью [77]. Исследование ИК-спектров ацилферроценов в присутствии газообразных HCl и DCl показало значительное уменьшение частоты поглощения карбонильной группы по сравнению с исходными ацилферроценами и появление полос поглощения OH-группы [213, 214]. В первом приближении реакция протонирования подчиняется уравнению [214]

$$FcCOR + HX \rightleftarrows [FcC(OH)R]^+ + X^-. \qquad (1)$$

При этом возможно образование внутримолекулярной связи по атому железа. В случае α-кето-1,1′-(триметилен)ферроцена (XIV) возникают стерические препятствия для образования внутримолекулярной водородной связи, что снижает стабильность сопряженной кислоты, протонирование протекает в незначительной степени и соответственно основность мостикового кетона XIV ниже, чем других ацилферроценов [213].

XIV $+ H^+ \rightarrow$

Равновесие (1) устанавливается быстро, и реакция является обратимой во всех случаях, кроме взаимодействия ацетилферроцена с DCl, когда наблюдается изотопный обмен по β-углеродному атому ацильной группы. Методом УФ-спектроскопии показано [215], что с увеличением кислотности среды равновесие (1) в водной серной кислоте и в растворах карбоновых кислот сдвигается вправо — растет концентрация протонированной формы, что вызывает увеличение батохромного и гиперхромного сдвигов двух из трех полос поглощения. Существование равновесия между протонированной и непротонированной формами наблюдается в растворах кетонов в бензоле в присутствии трихлоруксусной кислоты [216]. Константы равновесия коррелируются с параметрами Тафта полярности растворителя. В трифторуксусной и в концентрированной серной кислоте (выше 60—70%) протонирование ацилферроценов протекает нацело.

Аналогичные результаты, подтверждающие протонирование кетонов по карбонильному атому кислорода, существование равновесия (I) в растворах кислот и зависимость концентрации протонированной формы $[FcC(OH)R]^+$ от концентрации кислоты, получены на основании изучения спектров ПМР растворов ацилферроценов в системах $CDCl_3+CF_3COOH$ [217], $CDCl_3+$ $+SO_2+FSO_3H$ [218], $FSO_3H+SO_2+SO_2ClF$ [219], $SbF_5+FSO_3H+SO_2ClF$ [220], H_2SO_4 и CCl_3COOH [215, 221, 222] и спектров ЯМР ^{13}C в H_2SO_4 и CF_3COOH [223]. Спектры ПМР сопряженных кислот ацилферроценов имеют большое сходство со спектрами ферроценилкарбениевых ионов (см. ниже раздел V.Д.в), и поэтому протонированные ацилферроцены могут играть роль модельных соединений при изучении соответствующих катионов.

Вследствие существования равновесия (1) между протонированной и непротонированной формами и связанным с этим очень быстрым водородным обменом в спектрах ПМР протон OH-группы можно наблюдать только при очень низких температурах (ниже —90° C) и только в тех случаях, когда заместитель R в FcCOR в достаточной степени способен к стабилизации протонированной формы. В случае ферроценилальдегида, FcCHO, и хлорацетилферроцена, $FcCOCH_2Cl$, получить спектр такого «замороженного» иона не удается даже при температуре —96° C [219]. Спектры ПМР протонированных ацилферроценов проявляют температурную зависимость — при увеличении температуры наблюдается депротонирование протонированной формы ацилферроцена и C-протонирование незамещенного кольца. Протонирование по атому железа системой FSO_3H+SO_2ClF не происходит, хотя OH-группа ассоциирована с атомом железа за счет образования водородной связи (сам ферроцен в этой системе при —80° C также не протонируется). Используя более кислую систему $FSO_3H+SbF_6+SO_2ClF$ [220], удалось получить устойчивые дипротонированные формы ацилферроценов, в которых протонирование происходит по атому кислорода и по железу.

При 0° C алкилферроценилкетоны, FcCOR, где R=Me, Et, подвергаются водородному обмену по алкильной группе (как было показано на основании изучения ИК-спектров в DCl); в результате становится возможным свободное вращение вокруг экзоциклической связи C—C между циклопентадиенильным кольцом и карбонильным углеродом и в спектре ПМР наблюдается коллапс двух пиков от H_α и H_β циклопентадиенильного кольца в один широкий пик.

При переходе от моно- к диацилферроценам наблюдается изменение величин химических сдвигов углеродов в спектрах ЯМР ^{13}C протонированных форм [223]. Предположено, что в случае диацетилферроцена при этом возможно образование мостикового дикатиона:

$$Fe(C_5H_4COMe)_2 \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} [C_5H_4\overset{+}{C}(OH)Me]Fe[C_5H_4C(=O)Me] \rightleftarrows [C_5H_4C(OH)Me{-}O{-}\overset{+}{C}(Me)C_5H_4]Fe \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} [C_5H_4\overset{+}{C}(Me)\cdots O\cdots\overset{+}{C}(Me)C_5H_4]Fe$$

Для некоторых α-карбонильных производных ферроцена выделены их гидрохлориды. Так, гидрохлорид ферроценоилальдегида осаждается из эфирных растворов при действии газообразного сухого хлористого водорода [78]. π-Циклопентадиенил(σ-ферроценоилметил)дикарбонилжелезо в присутствии минеральных кислот образует два типа комплексов, содержащих протонированную кетогруппу — карбоксониевые соли с анионами минеральных кислот и комплексы этих солей с исходным кетоном (последнее возможно благодаря повышенной стабильности протонированной формы кетона в результате образования водородного мостика со второй молекулой кетона) [224].

$$FcCOCH_2Fe(CO)_2(C_5H_5) + HX \longrightarrow [FcC(OH)CH_2Fe(CO)_2(C_5H_5)]^+X^- +$$
$$+ [FcC(OH)CH_2Fe(CO)_2(C_5H_5)]^+ \cdot FcCOCH_2Fe(CO)_2(C_5H_5),$$
$$X = Cl\,(92\%),\ HSO_4\,(88\%),\ ClO_4\,(93\%).$$

Ферроценилкарбениевые ионы промежуточно образуются при различных реакциях ацилферроценов. Иногда это приводит к аномальному течению реакции. Так, при взаимодействии ацилферроценов с магнийорганическими соединениями в некоторых случаях (особенно часто в реакциях с иодистым алкилмагнием) вместо ожидаемых спиртов образуются этиленовые производные [193, 225—228]. Это объясняется тем, что промежуточно образующиеся карбениевые ионы в зависимости от условий эксперимента могут превращаться либо в винилферроцены, либо во вторичные или третичные спирты [189], либо в смесь тех и других [193, 227].

$$FcCOR + R'CH_2MgX \longrightarrow \begin{cases} FcCR(OH)CH_2R' \\ FcCR{=}CHR' \end{cases}$$

В некоторых случаях образующийся карбениевый ион алкилирует далее винилферроцены, и полученные при этом продукты претерпевают ряд превращений (см. раздел V.B.в).

Процесс восстановления карбонильной группы ацилферроценов в реакции ионного гидрирования (взаимодействие кетонов с триэтилсиланом и трифторуксусной кислотой) протекает через промежуточное образование карбениевых ионов и приводит к алкилферроценам с высокими выходами [229]:

$$>C{=}O \overset{H^+}{\rightleftarrows} [>CH{\cdots}OH]^+ \xrightarrow{+H^-} >CH{-}OH \rightleftarrows [>CH]^+ \xrightarrow{+H^-} >CH_2.$$

Лимитирующей стадией реакции является взаимодействие донора гидрид-иона с протонированной карбонильной группой. В соответствии с этим электроноакцепторные заместители, увеличивающие положительный заряд на атоме углерода протонированной карбонильной группы, повышают скорость реакции [229], а полное восстановление диацилферроценов до диалкилферроценов протекает труднее, чем восстановление диолов, вследствие электронодонорного влияния первой образовавшейся алкильной группы при ступенчатом восстановлении [210].

б. Реакции α-алкенилферроценов

Высокая реакционная способность α-алкенилферроценов по отношению к электрофильным агентам связана со стабильностью промежуточно образующихся α-ферроценилкарбениевых ионов.

Винилферроцен присоединяет слабые кислоты, такие, как гидразид или уксусная кислота, даже при комнатной температуре [228, 230, 231]. Легкость протекания этих реакций довольно необычна, так как некаталитическое присоединение слабых кислот к олефинам затруднено.

В очень мягких условиях протекает присоединение винилферроцена к тетрацианэтилену [232, 232а, 233]. Реакция является двухступенчатой и включает образование промежуточного биполярного иона, который вследствие эффективной стабилизации катиона ферроценильным ядром облегчает процесс.

$$FcCR{=}CR'R'' + (CN)_2C{=}C(CN)_2 \longrightarrow FcC^{+}(R){-}CR'R''{-}C(CN)_2{-}\bar{C}(CN)_2 \rightarrow$$

$\longrightarrow$ [циклобутан: атомы углерода с заместителями R, Fc; R', R''; CN, CN; CN, CN]

Так же легко протекают реакции циклоприсоединения к винилферроценам дигалогенкарбенов с образованием производных циклопропанов [233а] и железокарбонильных комплексов α,α-дибромкетонов с образованием производных циклопентанона [233б].

Гидроборирование винилферроцена протекает с высокой степенью селективности: после окисления перекисью водорода в щелочной среде образуется только β-оксиэтилферроцен (выход 86%) [234].

$$FcCH{=}CH_2 + \begin{matrix} 1)\ B_2H_6 \\ 2)\ OH^-,\ H_2O_2 \end{matrix} \longrightarrow FcCH_2CH_2OH.$$

Стирол в аналогичных условиях образует смесь продуктов присоединения по обоим направлениям — α- и β-оксиэтилбензол. Направление присоединения определяется местом наибольшей стабилизации положительного заряда в 4-центровом переходном состоянии.

Чрезвычайно легко протекает реакция ионного гидрирования производных винилферроцена [210, 235]. Дивинильное производное ферроцена, содержащее акцепторные группы в β-положении к ферроценовому ядру, 1,1'-*бис*-(2-циановинил)ферроцен, гидрируется в этих условиях с образованием 1,1'-*бис*-(2-цианоэтил)ферроцена гораздо лучше, чем тетралином над Pd или водородом над Pt [210].

$$Fe(C_5H_4CH{=}CHCN)_2 + Et_3SiH \xrightarrow{CF_3COOH} Fe(C_5H_4CH_2CH_2CN)_2.$$

Фотолиз ферроценилолефинов $FcCR{=}CH_2$ в спиртовых растворах протекает через образование $FcC^{+}RMe$, который при реакции с растворителем превращается в FcCRMeOR' [235а].

При ацилировании ферроценовых аналогов халькононов хлористым ацетилом наряду с образованием продуктов замещения в циклопентадиенильном кольце наблюдается также замещение водорода у углерода, связанного с ферроценильной группой [236]:

$$FcCH{=}CHR + AcCl \longrightarrow AcC_5H_4FeC_5H_4CH{=}CHR + FcCH{=}C(Ac)R,$$

R — это $CH{=}CHCOPh$, $COCH{=}CHPh$, CH_2Ph.

Механизм реакции не установлен.

Изучена стереохимия протонирования FcCR=CMePh и депротонирования образующихся при этом ферроценилалкильных катионов [236а].

в. Раскрытие трехчленного цикла в ферроценилциклопропанах

Производные ферроценилциклопропана, в отличие от соединений бензольного ряда, под действием кислот, например полифосфорной кислоты, раскрывают трехчленный цикл с образованием катиона $FcC^+HCH_2CH_2R$, который далее претерпевает ряд превращений [237]:

$$Fc\text{—}\triangle\text{—}R \xrightarrow{H^+} FcC^+HCH_2CH_2R, \qquad R = COOH,\ COOEt,\ CH_2OH,\ CH_2OCOMe.$$

Так, карбоэтокси(ферроценил)циклопропан образует эфир β-окси-β-ферроценилмасляной кислоты:

$$Fc\text{—}\triangle\text{—}COOEt \xrightarrow{H^+} FcCH(OH)CH_2CH_2COOEt.$$

Ацетат ферроценилциклопропилкарбинола в тех же условиях дает непредельные соединения (XV—XVII).

$$Fc\text{—}\triangle\text{—}CH_2OCOCH_3 \xrightarrow{H^+} \underset{XV}{FcCH(OH)CH{=}CH_2} + \underset{XVI}{FcCH(OH)CH{=}CHMe} + \underset{XVII}{FcCH{=}CH\text{—}CH{=}CH_2}.$$

Трехчленный цикл в дибромферроценилциклопропанах (XVIII) раскрывается под действием карбоната натрия при нагревании в ацетонитриле, этаноле или в воде [238, 239] с элиминированием брома и образованием ферроценилаллильного катиона XVIIIа, который далее депротонируется и превращается в олефины различного строения [239]:

$$\underset{XVIII}{\text{Fc(R)C—C(R')(H)—CBr}_2\ (\text{цикл})} \xrightarrow[MeCN]{Na_2CO_3} \underset{XVIIIa}{[FcCR{\cdots}CBr{\cdots}CHR']^+} \xrightarrow{-H^+}$$

→ $FcCH{=}CBr\text{—}CH{=}CH_2$ при R = H, R' = Me;

→ $CH_2{=}CBr\text{—}C(Fc){=}CH_2$ при R = Me, R' = H;

→ $CH_2{=}CBr\text{—}C(Fc){=}CHMe$ при R = Et, R' = H;

→ $CH_2{=}CBr\text{—}C(Fc){=}CHEt$ при R = *n*-Pr, R' = H.

Под действием диметилсульфонийметилида ацилферроцены превращаются в ферроценилацетальдегиды [240]. Реакция протекает через промежуточное образование эпоксипроизводного (XIX) и последующее региоспецифическое раскрытие трехчленного цикла по направлению, определяемому наибольшей стабильностью интермедиата, имеющего положительный заряд на углеродном атоме.

$$FcCOR + Me_2SCH_2 \longrightarrow \underset{XIX}{\left[(Fc)(R)C\overset{O}{\text{—}}CH_2 \right]} \longrightarrow FcCRH\text{—}CHO,$$

R = H, Me, Ph

Раскрытие кольца происходит в очень мягких условиях (при —15 °C в растворе диметилсульфоксида).

г. Дегидратационное декарбоксилирование производных β-окси-β-ферроценилпропионовых кислот

Дегидратационное декарбоксилирование характерно для α-разветвленных β-оксикислот. Дериватографическое изучение β-окси-β-ферроценилгидрокоричной кислоты, FcC(OH)PhCH$_2$COOH, (XX) показало [241], что разложение кислоты с выделением одной молекулы воды и одной молекулы углекислого газа происходит уже при 112° C (обычно β-оксикислоты разлагаются при более высокой температуре). Необычайно легко протекает реакция дегидратационного декарбоксилирования кислоты XX в растворе ацетона при добавлении 10%-ной H_2SO_4:

$$\underset{\text{XX}}{\text{FcC(OH)PhCH}_2\text{COOH}} \xrightarrow{H_2SO_4} \text{FcC}^+\text{(Ph)CH}_3 \longrightarrow \underset{\text{XXI}}{\text{Fc(Ph)C}{=}\text{CH}_2}.$$

1,1-Ферроценил(фенил)этилен (XXI) образуется с количественным выходом при комнатной температуре за 2—3 часа, в то время как фенильные аналоги превращаются в непредельные соединения с выходом 50% в течение 5 час. при 98° C. Промежуточно образующийся из соединения XX катион FcC$^+$(Ph)Me стабилизирован ферроценильной и фенильной группами.

β-Окси-β-ферроценилмасляная кислота реагирует труднее, чем β-окси-β-ферроценилгидрокоричная кислота. Катион FcC$^+$MeCH$_2$COOH декарбоксилируется за сутки на 40% с образованием FcC$^+$Me$_2$. Замена карбоксильной группы на карбалкоксильную не влияет на результат протонирования и разложения [242]. По данным ПМР-спектров концентрация катиона FcC$^+$MeCOOR (R=Me, Et), образующегося при растворении FcMe==CHCOOR в CF$_3$COOH, уменьшается со временем за счет образования FcC$^+$Me$_2$. При разложении водой из реакционой массы выделяют FcCMe=CH$_2$, а также образующиеся при его алкилировании катионом FcC$^+$Me$_2$ соединения FcCMe$_2$—CH$_2$—CFc=CH$_2$ и FcCMe$_2$CH=CFcMe.

Б. ПОЛУЧЕНИЕ α-ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Источниками α-ферроценилкарбениевых ионов в растворе являются α-алкенилферроцены, аллильные производные ферроцена и α-оксиалкил(арил)-ферроцены. Алкенилферроцены, FcCR=CR′R″, образуют карбениевые ионы в результате протонировани по β-углеродному атому при действии сильных кислот [243], аллильные производные ферроцена FcCH$_2$CH=CRR′ — путем отрыва гидрида от α-углеродного атома солями триарилкарбения [244—246]. Однако наиболее общим методом генерирования α-ферроценилкарбениевых ионов в растворе является действие сильных минеральных и карбоновых кислот или солей триалкил- или (триарил)карбения на α-оксиалкилферроцены. При этом желтая окраска карбинолов изменяется на ярко-красную (цвет ферроценилкарбениевого иона, FcC$^+$H$_2$, и алкилзамещенных ионов) или зеленую, синюю и даже черную (в случае арилзамещенных карбениевых ионов).

Прямое образование α-ферроценилизобутильного катиона наблюдалось в ПМР-спектрах при взаимодействии ферроцена с изобутилальдегидом в в CF$_3$COOH [168a].

В растворах сильных кислот ферроценилкарбенивые соли, как правило, устойчивы достаточно длительное время. Это позволяет изучать их спектральные характеристики (ИК-, УФ-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-, ЯГР- и ЭПР-спектры), проводить измерение констант устойчивости pK_{R^+} и измерять теплоты образования.

Поведение дикарбинолов ферроценового ряда в растворах кислот неоднозначно. Большинство диолов Fe(C$_5$H$_4$CHROH)$_2$ (R=H, Me, Ph, i=Pr) при растворении в серной [247—249] или трифторуксусной [183] кислоте образуют монокатионы, в которых по данным ИК-спектров существует внутримолекулярная водородная связь (полоса в районе 3300 *см*$^{-1}$) [247].

Мостиковые эфиры диолов при растворении в CF_3COOH также дают монокатионы [183].

В более кислых средах (10% SbF_5 в FSO_3H) при —60° С 1,1'-*бис*-(диметилоксиметил)ферроцен, $Fe(C_5H_4CMe_2OH)_2$, образует дикатион, устойчивый в течение 24 час. при —30° С [250]. При комнатной температуре дикатион неусточив.

Биферроценильный диол, $[PhCH(OH)C_5H_4FeC_5H_4—]_2$, образует в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре дикатион, ПМР-спектр которого очень схож со спектром моноферроценильного катиона FcC^+HPh [251]. В то же время монокатион $FcC_5H_4FeC_5H_4C^+HPh$ разлагается уже при —15° С.

В работах [235а, 252] сообщается о генерировании ионов карбения при фотолизе винилферроценов и эфиров α-оксиалкилферроценов в спиртовых растворах.

Высокая стабильность многих карбениевых ионов позволяет выделять их в твердом состоянии в виде солей с комплексными анионами. По данным ЭПР-спектров все выделенные соли диамагнитны [253, 254].

Устойчивый на воздухе ферроценилкарбениевый ион, содержащий фенильную группу, комплексно-связанную с хромтрикарбонилом, был выделен в виде соли с тетрафторборатом [254а]:

$$Me—C_6H_4(Cr(CO)_3)—CH(OH)—Fc \xrightarrow{HBF_4} Me—C_6H_4(Cr(CO)_3)—\overset{+}{C}H—Fc\ BF_4^-.$$

Кроме обычных ферроценилкарбениевых ионов ациклической структуры FcC^+RR' описано также несколько примеров ферроценилкарбениевых ионов, в которых положительный заряд находится в циклической системе, непосредственно связанной с ферроценильной группой. При взаимодействии ферроцена в хлористом метилене с 3,3-дихлор-1,2-дифенилциклопропаном в присутствии эфирата трехфтористого бора получают тетрафторборат дифенилферроценилциклопропения [255, 256]:

$$FcH + \text{3,3-дихлор-1,2-дифенилциклопропан} + Et_2O\cdot BF_3 \longrightarrow Fc—C_3^+Ph_2\ BF_4^-$$

Тетрахлоралюминат трихлорциклопропения реагирует с эквимольным количеством ферроцена в хлористом метилене, образуя катион триферроценилциклопропения, выделенный в виде перхлората [257]:

$$FcH + C_3Cl_3^+AlCl_4^- \longrightarrow C_3^+Fc_3\ ClO_4^-$$

Дикатион 1,1′-*бис*-циклопропенийферроцена получен из соответствующего фульвена и солей Fe^{2+} [257а]:

Тетрафторборат ферроценилтропилия образуется при действии тетрафторбората тропилия в ацетонитриле на ферроцен [255]:

Описанные катионы имеют повышенную по сравнению с обычными органическими катионами циклопропения и тропилия стабильность, что связано с участием ферроценовой системы в делокализации положительного заряда.

Ряд новых α-ферроценилкарбениевых ионов получен в виде промежуточных продуктов реакций раскрытия циклопропанового, тетрагидрофуранового, тетрагидропиранового и оксатиоланового колец в 2-ферроценил-2-метилциклопропенкарбоновой кислоте, 2-ферроценилтетрагидрофуране, 2-ферроценилтетрагидропиране и 2-ферроценилоксатиолане-1,3 соответственно в среде CF_3COOH или H_2SO_4 [257б].

Дегидратация оксипроизводного бензопенталенового комплекса железа XXII под действием HBF_4 в уксусном ангидриде не привела к желаемому карбениевому иону бензопенталеновой структуры XXIII [258]:

Соли ферроценилкарбениевых ионов — ярко окрашенные твердые вещества. Большинство солей нерастворимы в эфире, бензоле, четыреххлористом углероде, почти все растворимы в хлористом метилене, ацетоне и метаноле. Растворимость некоторых тетрафторборатов ферроценилкарбениевых ионов в хлороформе объясняется наличием координационно-связанных молекул эфиров (диэтилового эфира, тетрагидрофурана), в растворах которых эти соли были получены [258а]. Очень хорошо растворимые соли содержат по данным

спектров ПМР до восьми молекул эфира на одну молекулу катиона. Гидрохлориды ферроценилхлорметанов $FcC^+RR'\cdot HCl_2$ не гидролизуются при действии воды и, как правило, хорошо растворимы в воде. Перхлорат триферроценилметила не растворяется в воде и также не гидролизуется. Феррихлориды [259] и тетрафенилбораты [260] фенилферроценилкарбения разлагаются в растворах ацетона водой до карбинолов. Соли *п*-диметиламинозамещенных фенилферроценилкарбениевых ионов более устойчивы к гидролизу — при встряхивании с водой не гидролизуются, и только при более длительных контактах с водой (3—4 часа) $FcC^+Ph(C_6H_4NMe_2)BPh_4^-$ переходит в соответствующий карбинол [260].

При хранении в течение 3—5 суток соли α-алкил-α-ферроценилкатионов, FcC^+MeCH_2R, превращаются в исходные карбинолы $FcC(OH)Me(CH_2R)$, алкены $FcCMe{=}CHR$ и димерные алкены $FcCMe(CH_2R)CH{=}CFcCH_2R$ [261]. Соли фенилферроценилкарбения, содержащие в фенильном кольце диметиламиногруппу, при хранени и более устойчивы, чем незамещенные соединения [260]. Перхлорат триферроценилкарбения $Fc_3C^+ClO_4^-$ устойчив достаточно длительное время, а его гидрохлорид $Fc_3C^+HCl_2^-$ хранится только в отсутствие влаги. Все перхлораты при нагревании воспламеняются, иногда со взрывом.

При протонировании комплекса этинилферроцена с платиной $(Me_2PhP)ClPtC{\equiv}CFc$ действием HPF_6 в растворе $MeOH/CH_2Cl_2$ образуется комплекс, для которого на основании данных спектров ПМР предложено строение $[(Me_2PhP)ClPtC(OMe)CH_2Fc]^+PF_6^-$ [261а]. Подобная структура предполагает, что Pt^{2+} стабилизирует ионы карбения в большей степени, чем ферроценильная группа.

В. СВОЙСТВА α-ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

а. Реакции с нуклеофильными реагентами

Соли триферроценилкарбения реагируют с нуклеофильными реагентами аналогично трифенилхлорметану [262, 263]:

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции
$Fc_3C^+X^-$	RMgX	Fc_3CR; R = Me, Et, $CH_2CH{=}CH$, $CHMe_2$, CMe_3
	н-BuLi	Fc_3CBu
	C_5H_5Na	$Fc_3CC_5H_5$
	RONa	Fc_3COR; R = Me, Et
	$LiAlH_4$	Fc_3CH
	NaCN	Fc_3CCN

Изучена кинетика просоединения нуклеофилов к ферроценилкарбениевым ионам FcC^+HR (R=Fc и *p*-$MeOC_6H_4$) [263а].

Гидрохлориды диферроценилкарбения и фенилдиферроценилкарбения реагируют с циклопентадиенидом натрия аналогично солям триферроценилкарбения, а при взаимодействии диферроценилкарбения с фениллитием и фенилмагнийбромидом получают продукт алкилирования (фенилдиферроценилметан) и продукт сдваивания (симметричный тетраферроценилэтан) [4]. *п*-Диметиламинофенилферроценилкарбений легко реагирует с карбанионами (с ацетоном в щелочной среде, с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром) с образованием $FcCHRC_6H_4NMe_2$-*p* (R=CH_2COMe, $CH(COMe)_2$ и $CH(COMe)COOEt$) [264].

Соли триферроценил- и фенилдиферроценилкарбения взаимодействуют с диазометаном с образованием 1,2,2-триферроценилэтилена в первом случае

и смеси 1-фенил-2,2-диферроценилэтилена и 1-фенил-1,2-диферроценилэтилена — во втором [265]. Реакции солей ферроценилкарбения с аммиаком, аминами и цианистым натрием являются методами синтеза соответствующих аминов FcCRR′—NR″R‴ и нитрилов FcCRR′—CN [140, 141]. Пиридин и пиперидин образуют при этом соли N-замещенных пиридинов [254, 261] и пиперидинов [260], более устойчивых при хранении, чем исходные соли карбения. Аналогично реагируют с пиперидином соли *n*-ферроценилтрифенилкарбения [260а]. Устойчивость образующихся N-пиперидинов зависит от природы заместителя R в фенильном кольце $(p\text{-}FcC_6H_4)(p\text{-}RC_6H_4)PhC$—$NC_5H_{10}$. С диметиланилином реакция не идет.

б. Реакции электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях

Описаны многочисленные реакции электрофильного замещения ферроценилкарбениевыми ионами водорода в ароматических соединениях. Соли фенил- и дифенилферроценилкарбения в очень мягких условиях алкилируют диметиланилин в пара-положение [260, 266], однако тетрафторборат *n*-диметиламинодифенилферроценилкарбения при нагревании с диметиланилином восстанавливается с выходом 60% до *n*-диметиламинодифенилферроценилметана [267].

Образование производных диферроценилметана Fc_2CRR' — продуктов конденсации ферроцена или ферроценилкарбинола с альдегидами и кетонами в присутствии минеральных кислот [73, 268, 269] или кислот Льюиса [270] — является результатом алкилирования ферроцена промежуточным ионом карбения FcC^+RR'. Аналогичные продукты — *гем*-дифферроценилалканы — могут быть получены из алкилферроценов [271, 272].

Поликонденсация иона α-этилферроценилкарбения, образующегося при диссоциации α-этилферроценилтетрафторбората в нитроэтане, приводит к ферроценилметиленовым полимерам с сильно разветвленной структурой [273, 274]. Полимеры получаются в результате алкилирования ионами карбения соседних молекул. Так же можно объяснить образование в некоторых реакциях конденсации ферроцена и его производных продуктов полимерного характера. Если конденсацию ферроцена с альдегидами или кетонами проводить в уксусной кислоте или диметоксиметане в присутствии HPO_3 [275], HCl [276] или кислот Льюиса ($ZnCl_2$, $AlCl_3$) [38, 277, 278], то реакция не останавливается на стадии диферроценилметана, а протекает более глубоко, при этом получаются ферроценилметильные полимеры:

$$FcH + HCHO \xrightarrow[CH_3COOH]{HPO_3} FcCH_2OH \xrightarrow{H^+} [FcCH_2]^+ \xrightarrow{FcH} [—C_5H_4FeC_5H_4CH_2—]_n.$$

Такие же полимеры [1] образуются, если гидролиз хлористого диметилкарбоэтоксиметилферроценилметиламмония проводить в жестких условиях (нагревание с HPO_3 в ледяной уксусной кислоте) [275].

В условиях высокой температуры и низких концентраций кислых катализаторов ферроценилкарбинолы дают продукты полимеризации, содержащие ферроценилметильные цепочки [279—281]. Аналогично ведут себя простые эфиры карбинола, которые являются промежуточными продуктами указанной выше поликонденсации [282].

Расщепление ферроцена под действием хлористого алюминия в различных растворителях также приводит к полимерным продуктам [283], которые состоят из цепочек циклопентилферроцена. Полимеры образуются при замещении промежуточным α-ферроценил-1-циклопентилкарбениевым ионом

---

[1] См. также описанную в разделе II конденсацию N,N-диметиламинометилферроцена под действием $ZnCl_2$ в HCl.

(продуктом расщепления ферроцена в условиях синтеза) соседних молекул ферроцена. Одновременно протекает и другая реакция этого катиона — получение ион-радикала и его сдваивание, так как одновременно с полимерными продуктами был выделен и димер — дициклопентилдиферроцен [283—286]. Мономерные производные циклопентилферроцена, синтезированные в этих условиях, описаны в работе [286a].

Возможно, что образование фенилферроценовых полимеров, наблюдаемое Лорковским при действии хлористого алюминия на *п*-анизилферроцен [287], также протекает путем замещения ароматического кольца промежуточным катионом, хотя автор считает, что полимеризация носит радикальный характер.

в. Присоединение к олефинам

α-Ферроценилкарбениевые ионы леко алкилируют двойную связь винилферроценов. При разложении водой раствора изопропенилферроцена, $FcCMe{=}CH_2$, [176] или диметилферроценилкарбинола, $FcCMe_2OH$ [280] в серной килоте было выделено соединение, которое считали продуктом восстановительной димеризации промежуточного диметилферроценилкарбениевого иона — 2,3-диферроценил-2,3-диметилбутаном. Более подробное изучение этой реакции показало, что структура димера установлена неверно и продуктами превращения диметилферроценилкарбениевого иона в кислой среде являются два изомерных олефина, которые образуются в результате алкилирования исходного олефина катионом карбения [288, 289]. Соотношение изомеров зависит от условий разложения реакционной массы.

$$FcC^+Me_2 + FcCMe{=}CH_2 \longrightarrow \underset{XXIV}{FcCMe_2CH_2C^+(Me)Fc} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow FcCMe_2CH{=}CMeFc + FcCMe_2CH_2C(Fc){=}CH_2.$$

Катион XXIV был выделен в виде соли с тетрафенилборат-анионом при растворении изопропенилферроцена или 2,4-диферроценил-4-метилпентена, $FcCMe_2CH_2C(Fc){=}CH_2$, в уксуснокислом растворе $NaBPh_4$ [290]. При растворении этой соли в ацетоне, тетрагидрофуране, пиридине или диметиланилине образование димерных олефинов протекает почти количественно [290].

Аналогичные диферроценовые олефины получены при разложении сернокислых растворов диметилферроценилкарбинола, $FcCMe_2OH$ [288], при взаимодействии изопропенилферроцена с $Ph_3C^+BF_4^-$ в хлористом метилене [291], при длительном хранении (в течение 3—5 суток) солей диалкилферроценилкарбения [261], при гашении раствора метил(циклопропил)ферроценилкарбениевого иона в трифторуксусной кислоте большим избытком водного раствора карбоната натрия [292], а также наряду с другими продуктами при взаимодействии ферроценилалкильных ионов с циклопентадиеном [9]. Синтез 1,3-диферроценил-1-бутена, $FcCH{=}CHCHMeFc$, дегидратацией метилферроценилкарбинола в кислых условиях, описанный выше (см. раздел IV) [186, 192], происходит в результате алкилирования винилферроцена — первичного продукта превращения карбинола — метилферроценилкарбением.

Димерный карбениевый ион XXIV при определенных условиях наряду с линейными олефинами дает продукты гомо- XXV и гетероаннулярной циклизации XXVI.

R' R'' R Fc Fe XXV

R' R'' Fe R Fc XXVI

Такие циклические соединения были выделены из растворов винилферроцена в 90%-ной муравьиной кислоте [293], при взаимодействиях ацетилферроцена с метилмагнийиодидом [227, 228] и диметилферроценилкарбениевого иона с циклопентадиеном [9], при действии бромистого водорода в уксусной кислоте на изопропенилферроцен (одновременно образуются продукты восстановительной димеризации) [294], при действии $Ph_3C^+BF_4^-$ в хлористом метилене на изопропенилферроцен [291], при растворении тетрафенилбората катиона XXIV в нитрометане или в ацетонитриле [290], при гашении раствора метил(циклопропил)ферроценилкарбениевого иона в трифторуксусной кислоте раствором карбоната натрия [292], при разложении растворов $FcC(Me){=}CHCOOR$ в трифторуксусной кислоте [242].

Направление превращения катиона XXIV зависит от растворителя и связано с его основностью. В более оснóвных растворителях (тетрагидрофуране, ацетоне, пиридине) происходит отрыв протона от катиона, что ведет к образованию изомерных олефинов. Менее оснóвные растворители (нитрометан, ацетонитрил) не способны к отрыву протона, и стабилизация катиона происходит за счет внутримолекулярного алкилирования ферроцена карбеноидным атомом углерода.

Из растворов катионов α-ферроценилалкил-α-ферроценилкарбения, $FcC^+RCH_2CHMeFc$, полученных растворением олефинов $FcCHRCH{=}CMeFc$, $FcCHRCH_2CFc{=}CH_2$ (R=H, Me) в серной кислоте, а также из сернокислотных растворов диметилферроценилкарбинола или изопропенилферроцена после разложения водой выделен α,γ-диферроценилалкан $FcCHRCH_2CHMeFc$ [288]. Образование алкана протекает только в разбавленной кислоте. Для его получения предложен механизм двухстадийного одноэлектронного переноса:

$$FcC^+RCH_2CHMeFc \longrightarrow [Fc^+CHRCH_2C^{\cdot}MeFc] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Fc^+CHRCH_2C^-MeFc^+] \longrightarrow FcCHRCH_2CHMeFc.$$

Продуктов сдваивания промежуточного радикала не обнаружено.

г. Реакции циклоприсоединения

При взаимодействии ферроценилкарбениевых ионов с сопряженным диеном — циклопентадиеном — происходит 1,4-присоединение с образованием циклических продуктов XXVII; аналогичная реакция описана для хлорметилферроцена (см. раздел I) [9, 10].

$\overset{+}{FcCR_2}$ + (циклопентадиен) ⟶ [H, R′, R, Fe^+] ⟶ [R, R′, Fe] XXVII

Одновременно образуется изопропенилферроцен (при R=R′=Me) и продукты присоединения к нему диметилферроценилкарбениевого иона — биядерные олефины и циклические соединения XXV и XXVI, а также олигомерные соединения.

Формально ферроценилкарбениевые ионы можно представить в виде металлокомплексных фульвенов [295], которые в реакции Дильса—Альдера являются 2π- или 4π-аддендами, а реакцию образования можно рассматривать как (6π+4π)-циклоприсоединение диена к карбениевому иону в фульвеноидной форме с последующим отрывом протона [296]. Реакция протекает стереоспецифично. Структура образующегося аддукта установлена на основании данных спектров ПМР и рентгеноструктурного анализа [296, 297].

19 Заказ № 2079

д. Реакция фрагментации α-ферроценилкарбениевых ионов

Карбениевые ионы типа $FcC^+RCH_2CX_3$ обнаруживают аномально легкий разрыв связи $C—CX_3$. При растворении тетрафенилбората метил-(2-ферроценил-2-метилпропил)ферроценилкарбения $[FcC^+MeCH_2CMe_2Fc]$ $[BF_4]$ в трифторуксусной кислоте в спектре ПМР обнаружены сигналы только катиона FcC^+Me_2 [290]. Точно так же не найдено сигналов катионов $FcC^+RCH_2CR'MeFc$ в спектре ПМР растворов, полученных при растворении соответствующих карбинолов $FcCR(OH)CH_2CR'MeFc$ в трифторуксусной кислоте [291]. Димерные катионы очень быстро и количественно диссоциируют до моноядерных FcC^+Me_2 и FcC^+RMe.

Аналогичной фрагментации с образованием FcC^+Me_2 подвергаются и моноферроценильные катионы FcC^+RCH_2X при $X{=}CPh_3$. При $X{=}CMe_3$, CH_2Ph и $CH_2C_6H_4OXe$-*p* исходные карбениевые ионы устойчивы и не изменяются даже при нагревании в течение двух часов при 55° С [291].

В спектрах ПМР мостиковых ферроценов XXV и XXVI при растворении их в CF_3COOH также фиксируется только катион FcC^+Me_2 [290, 291] т. е. при растворении в трифторуксусной кислоте протекают реакции, обратные образованию соединений XXIV, XXV и XXVI из FcC^+MeR.

Катион $FcC^+(CMe_3)_2$, генерируемый растворением $FcC(OH)(CMe_3)_2$ в трифторуксусной кислоте, нестабилен и не фиксируется в спектре ПМР [298]. Вместо него в растворе присутствуют катионы FcC^+Me_2 и $FcC^+Me(CMe_2CMe_3)$, получающиеся в результате фрагментации и перегруппировки первоначального катиона (см. схему на с. 292). При разложении растворов из реакционной массы выделены $FcC(OH)Me_2$ и $FcC({=}CH_2)CMe_2CMe_3$ соответственно. Катион $FcC^+Me(CMe_2CMe_3)$ также неустойчив и, в свою очередь, подвергается перегруппировкам и фрагментации [2]: в результате расщепления связи С—СМе происходит отрыв группы CMe_3 и образование $FcCMe{=}CMe_2$, который в кислой среде превращается в катион $FcC^+(Me)CHMe_2$.

Фрагментация γ-ферроценилкарбениевых ионов в растворах сильных кислот с элиминированием олефинов и образованием устойчивых α-ферроценилметильных катионов описана в работе [298а].

е. Перегруппировки α-ферроценилкарбениевых ионов в более термодинамически стабильные катионы

Алкилирование ферроцена дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия [299—301] приводит к смеси двух изомеров: 1,1- и 1,2-диферроценилэтана. Аномальный продукт реакции — 1,2-изомер — образуется в результате перегруппировки промежуточного β-карбениевого иона в более устойчивый изомерный α-катион:

$$FcH + ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} FcCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3}$$
$$\longrightarrow FcCH_2C^+H_2AlCl_4^- \longrightarrow FcC^+HCH_3AlCl_4^- \xrightarrow{FcH} Fc_2CHMe.$$

Перегруппировка β-ферроценилкарбениевых ионов в α-катионы в ряде случаев может быть зафиксирована с помощью спектров ПМР. При растворении третичного (ферроценилметил)диметилкарбинола, $FcCH_2CMe_2OH$, в концентрированной серной кислоте при 10° С образуется ферроценилизопропилкарбениевый ион $FcC^+H(CHMe_2)$, идентичный с катионом, полученным из ферроценилизопропилкарбинола $FcCH(OH)CHMe_2$ [302]. Перегруппировка осуществляется в результате 1,2-гидридного сдвига. Аналогичный процесс с образованием $FcC^+(CHPh_2)_2$ наблюдается при растворении $FcCH_2CPh_2OH$ в трифторуксусной кислоте при 5° С [302].

Ионизация [4]ферроценофан-7-олов и протонирование [4]ферроценофан-7-онов в водной H_2SO_4 приводит к соответствующим [4]ферроценофан-7-

[2] Результаты перегруппировки более подробно изложены в разделе V.В.е.

карбокатионам [302а, б]. Устойчивость катионов зависит от природы заместителя R у карбениевого атома углерода. При R=H или D 7-карбокатионы устойчивы, а при R=Me или Ph по данным спектров ПМР происходит перегруппировка 7-карбокатионов в изомерные 6-карбокатионы, получаемые также при ионизации [4]ферроценофан-6-олов [302а]:

R = Me, Ph

Образование термодинамически более стабильных ионов карбения наблюдалось также при перегруппировке α-ферроценилкарбениевых ионов. Так, третичный катион $FcC^+R(CHR'_2)$ является более стабильным, чем вторичный $FcC^+H(CR_3)$: при растворении в трифторуксусной кислоте ферроценил(*трет*-бутил)карбинола $FcCH(OH)CMe_3$ и метил(ферроценил)изопропилкарбинола $FcCMe(OH)CHMe_2$ образуется один и тот же катион [303]:

$$Fc{-}\underset{CMe_3}{\overset{OH}{C}}{-}H \longrightarrow Fc{-}\underset{CMe_3}{C^+}{-}H \longrightarrow Fc{-}\underset{CHMe_2}{C^+}{-}Me \longleftarrow Fc{-}\underset{CHMe_2}{\overset{OH}{C}}{-}Me$$

Перегруппировка вторичного катиона $FcC^+H(CMe_3)$ в третичный $FcC^+(Me)CHMe_2$ протекает на 100% при 70° C в течение 2 час.; промежуточным состоянием перегруппировки является спироцикл

CHMe, CMe₂, Fe⁺

1-Ферроценил-2,2-дифенилпропанол-1, $FcCH(OH)CMePh_2$, дает в аналогичных условиях смесь двух третичных катионов [303] с преобладанием первого изомера:

$$Fc{-}\underset{CMePh_2}{\overset{OH}{C}}{-}H \longrightarrow Fc{-}\underset{CMePh_2}{C^+}{-}H \longrightarrow Fc{-}\underset{CHPh_2}{C^+}{-}Me + Fc{-}\underset{CHMePh}{C^+}{-}Ph$$

Изучение перегруппировки третичных катионов FcC^+RCMe_3 во вторичные $FcC^+(Me)(CMe_2R)$ [304] методом ЯМР показало увеличение скорости этой реакции с ростом размера заместителя R. Если при R=H и Et перегруппировка при комнатной температуре количественно протекает в течение нескольких дней (при нагревании на водяной бане — в течение часа), то катион с R=*i*-Pr при 35° C перегруппировывается за 2 часа, а с R=*i*-Bu — в течение минуты. Очень быстрая перегруппировка наблюдается для мостикового катиона — при растворении карбинола в CF_3COOH методом ПМР в растворе можно обнаружить только продукт перегруппировки:

CMe₃, CH₂, CH₂, Fe → Fe, Me, CMe₂, CH₂, CH₂

Более сложные превращения претерпевает катион, генерируемый в растворе трифторуксусной кислоты из 2,2,4,4-тетраметил-3-ферроценилпентанола-3, $FcC(CMe_3)_2OH$, [298]:

$$Fc-C(CMe_3)_2-OH + H^+ \longrightarrow [Fc-C^+(CMe_3)_2]\ (XXVIII) \xrightarrow{\text{перегруппировка}} Fc-C^+(Me)(CMe_2CMe_3)\ (XXIX)$$

$$[Fc-C^+(CMe_3)_2]\ (XXVIII) \xrightarrow{\text{фрагментация}} Fc-C^+(Me)(Me)\ (XXX)$$

$$XXIX \xrightarrow{\text{перегруппировка}} XXXI \longrightarrow XXXIII$$

$$XXIX \xrightarrow{\text{фрагментация}} XXXII$$

$$XXXIV \longrightarrow XXXI \longrightarrow XXXV + XXXVI$$

В спектре ПМР карбинола $FcC(CMe_3)_2OH$ в трифторуксусной кислоте катион XXVIII не наблюдается, поскольку он быстро подвергается перегруппировке в катион XXIX или фрагментации с образованием катиона XXX. В свою очередь, неустойчивый катион XXIX в течение 15 мин. при 33° С перегруппировывается в катион XXXI. Одновременно образуется и продукт фрагментации — катион XXXII.

Третичный катион XXXI относительно устойчив, но при нагревании до 65° С медленно перегруппировывается в термодинамически более устойчивый вторичный катион XXXIII; перегруппировка заканчивается за 8 час. Движущей силой последней перегруппировки считают дестабилизирующее влияние алкильных групп в положении 2 кольца вследствие пространственных препятствий.

Образование катиона XXXI было зафиксировано спектрами ПМР и сравнением этих спектров со спектрами катиона, полученного из соответствующего карбинола XXXIV. При нейтрализации раствора катиона XXXI выделено два изомерных олефина: XXXV и XXXVI. Карбинол XXXIV и олефины XXXV и XXXVI при растворении в кислоте дают один и тот же катион XXXI.

Интересные межкатионные обменные перегруппировки α-ферроценилалкильных катионов протекают в замещенных в положении 2 циклопентадиенильного кольца производных ферроцена [305, 306]. 2-Метилзамещенный катион XXXVII перегруппировывается в смесь 3- и 1′-метилзамещенных изомерных катионов:

XXXVII

2,1'-Дизамещенный катион XXXVIII преобразуется в 3,1'-продукт перегруппировки:

XXXVIII

По-видимому, механизм перегруппировки исключает миграцию C^+Me_2-группы или α-метильной группы, так как 2,3- и 2,5-диметильные катионы XXXIX и XL не перегруппировываются даже в горячей трифторуксусной кислоте.

XXXIX XL

Перегруппировка протекает только в присутствии каталитических количеств ферроцена или алкилферроценов; тщательно очищенные исходные карбинолы в трифторуксусной кислоте образуют только неперегруппированные катионы XXXVII и XXXVIII. Для объяснения полученных результатов предполагается протекание равновесных реакций через промежуточное образование *экзо*-замещенного катиона (XLI).

FcH + ⇄ [XLI] ⇄

⇄ ⇄ FcMe + FcC^+Me_2 ⇄ ...

Процесс, протекающий слева направо, представляет собой ряд последовательных реакций электрофильного замещения ферроцена и алкилферроценов α-ферроценилпропильным катионом по механизму рикошетного замещения.

Возможности протекания этих процессов подтверждаются изучением строения продуктов перегруппировки α-(метилферроценил)-катионов в при-

сутствии алкилферроценов. Например, катионы XL и XLII в присутствии 1,3-диметилферроцена образуют изомерный катион $1,3\text{-}Me_2C_5H_3FeC_5H_4C^+Me_2$. Катионы XXXIX, XLIII и XLIV в присутствии 1,2-диметилферроцена образуют равновесную смесь катионов XLIII и XLIV в соотношении 3 : 2.

XLII XLIII XLIV

Предпочтительное образование β-изомеров во всех перегруппировках свидетельствует о большей стабилизации системы ферроценилалкильного катиона заместителем, находящимся в 3-положении по сравнению с заместителем в 1-положении.

Катионы типа FcC^+RPh (R=H, Me) и Fc_2C^+H не реагируют с ферроценом и алкилферроценами с образованием продуктов перегруппировки. Не происходит также обмена Me_2C^+-группы между катионами ферроцена и рутеноценом, а также между аналогичными катионами рутеноцена и ферроценом [306].

ж. Изомеризация α-ферроценилкарбениевых ионов в катион-радикалы

Как указано выше, соли α-ферроценилкарбениевых ионов по данным спектров ПМР диамагнитны, и, следовательно, для них справедлива карбениево-ионная структура.

Однако в химии ферроцена известна целая серия реакций, для которых установлено, что они протекают через промежуточное образование α-ферроценилкарбениевых ионов, и конечными продуктами которых являются димерные соединения — производные 1,2-диферроценилэтана. Для объяснения механизма этой группы реакций предположено [307], что α-ферроценилкарбениевые ионы, образующиеся в качестве промежуточных соединений на первых стадиях, в определенных условиях способны превращаться за счет внутримолекулярного окисления—восстановления в катион-радикалы, которые далее в результате сдваивания приводят к производным 1,2-диферроценилэтана.

Подтверждением этого служит то, что продукты сдваивания всегда находятся в ферроцениевой форме. К числу реакций такого типа относятся конденсация ферроцена с альдегидами в присутствии сильных кислот (H_2SO_4, HF), приводящая к производным 1,2-диферроценилэтана, FcCHR—CHRFc [307—313], вместо ожидаемых по аналогии с бензолом производных диферроценилметанового ряда. В этих же условиях (действие концентрированной серной кислоты) протекает димеризация ферроценилкарбинола [307] до 1,2-диферроценилэтана. Образование продуктов сдваивания отмечено при восстановлении бензоилферроцена по Клемменсену [314]. При окислении на окиси алюминия фенилферроценилкарбинола до бензоилферроцена выделено также некоторое количество диастереоизомерных дифенилдиферроценилэтанов [173]. Аналогичные диастереоизомеры получаются и при термическом

разложении тетрафенилбората фенилферроценилкарбения в нитрометане [3] [254]. При действии серной кислоты или уксусного ангидрида в присутствии каталитических количеств серной кислоты на *о*-карбоксибензоилферроцен также происходит сдваивание с образованием 3,3-диферроценил-3,3-дифталида [315]. Восстановительная димеризация при восстановлении цинковой пылью изучена для FcCHROH (R=ферроценил, цимантренил) [315а]. При электрохимическом восстановлении тетрафторбората триферроценилциклопропения образуется гексаферроценилдициклопропенил [315б].

Реакция α-(триметилсилил)бензилферроценов $FcCHRSiMe_3$ (R=Ph, C_6H_4Me-*p*) с эквимольным количеством хлорного железа в метаноле приводит к двум диастереомерам FcCHR—CHRFc [316]. Количественно димеры получают действием HCl на эквимольную смесь силилферроценов и FcCHR(OMe). Авторы работы полагают, что димеры образуются в результате сдваивания не катион-радикалов, а соответствующих радикалов FcC·HR — продуктов взаимодействия α-ферроценилбензил-катионов с метанолом (подробно механизм реакции см. в гл. 15).

В работах [317, 318] рассматривается механизм некоторых реакций, осуществляющихся у α-углеродного атома, в которых предполагается наличие обратного процесса — превращение катион-радикала в ион карбения (хлорное железо играет в этом процессе роль окислителя исходного радикала в катион-радикал):

$$FcC^{\cdot}HR + FeCl_3 \longrightarrow [Fc^{+}C^{\cdot}HR] \longrightarrow FcC^{+}HR.$$

Наконец, кислотно-каталитическое разрушение фенилферроценилкарбинилазида протекает необычно для азидов ароматического ряда [319—322]. Получающиеся среди других продуктов диастереоизомеры 1,2-дифенил-1,2-диферроценилэтана позволяют предположить, что разрушение протекает по схеме, предложенной для этих же диастереоизомеров при взаимодействии ферроцена с бензальдегидом в сильных кислотах.

$$FcC(N_3)HPh + H^{+} \longrightarrow FcC(N^{+}H{-}N{\equiv}N)HPh \longrightarrow FcC^{+}HPh + HN_3,$$

$$FcC^{+}HPh \longrightarrow [FcC^{\cdot}HPh]^{+} \longrightarrow [Fc{-}CPhH{-}CPhH{-}Fc]^{2+} \longrightarrow FcCHPh{-}CHPhFc.$$

Процесс образования ион-радикала можно предотвратить, если проводить восстановление ферроценилметильного катиона цинковой пылью. Продуктом реакции в этом случае также будут димерные соединения, получающиеся в результате сдваивания радикалов, но уже в восстановленной форме [52]: ферроценилкарбинол превращается в диферроценилэтан в растворе уксусной кислоты в присутствии бромистоводородной кислоты, если к нему добавлять цинковый порошок в первые 5 мин. после образования карбениевого иона. В дальнейшем выход димера снижается, так как карбениевый ион начинает вступать в реакцию электрофильного замещения водорода соседних молекул, что приводит к ферроценилметильным полимерам.

«Восстановительная димеризация» является общим методом получения симметричных дифероценилэтанов из α-оксиалкил(арил)ферроценов [323] и α-алкенилферроценов [225, 294]. Однако для производных ферроцена, имеющих алкильные (особенно метильные) группы у β-углеродного атома, наряду с получением продуктов сдваивания в условиях «восстановительной димеризации» будут протекать реакции алкилирования карбениевыми ионами олефинов (см. раздел V.B.в). Например, ферроценилкарбинол, $FcCH_2OH$, при растворении в H_2SO_4 дает 1,2-диферроценилэтан [307], а изопропенилферроцен — (диферроценил)олефины [288, 289].

---

[3] Авторы работы [254] полагают, что сдваивание происходит не в результате изомеризации карбениевого иона до катион-радикала, а путем восстановления катиона в радикал при термолизе тетрафенилборат-аниона.

В сильно кислой среде происходит восстановление 1,3-диферроценилалкенов, 1,3-диферроценилалкан-1-олов и 1,2-диферроценилэтиленов [323а]:

$$FcCH(Me)CH{=}CHFc \xrightarrow{H^+} FcCH(Me)CH_2CH_2Fc \xleftarrow{H^+} FcCH(Me)CH_2CH(Fc)OH.$$

Механизм реакции включает протонирование олефина или ионизацию карбинола до соответствующего карбокатиона, превращающегося далее в свободный радикал путем переноса электрона от более удаленного атома железа. Перенос второго электрона от соседнего атома железа приводит к соответствующему аниону, легко подвергающемуся протонированию. Конечным результатом является восстановление С=С-связи и окисление обоих атомов железа до феррициниевой формы.

Для объяснения результатов пиролитического разложения ацетатов $FcCH(OCOCH_3)CHCl_2$ и кислотно-каталитического разложения карбинолов $FcCH(OH)CX_3$ под действием концентрированной серной кислоты, протекающих с выделением HOCl и образованием β-галоген-α-ферроценилэтиленов, $FcCH{=}CX_2$, была привлечена концепция образования промежуточных катион-радикалов [200].

В спектре ЯМР ^{13}C циннамоилферроцена, FcCOCH=CHPh, в серной кислоте не обнаружено сигналов в отличие от спектров других протонированных ацилферроценов [223]. Предположено, что отсутствие сигналов может быть следствием изомеризации протонированной по кислороду формы циннамоилферроцена в катион-радикал.

Интересно отметить, что возникающие при полярографическом восстановлении ферроценилкарбениевых ионов радикалы также димеризуются с образованием производных диферроценилэтанового ряда [249]. В противоположность этому, как известно, трифенилметильный катион восстанавливается полярографически до трифенилметана [324].

Восстановление ферроценилкарбениевых ионов до радикалов осуществляется также под влиянием электронной пары азота аминов (последние превращаются при этом в катион-радикалы аминия), поскольку среди продуктов взаимодействия солей карбения с аминами были обнаружены продукты сдваивания [325].

Была сделана попытка зафиксировать катион-радикальную форму ферроценилкарбениевых ионов путем генерирования катионов в присутствии нитрозобензола [326, 327]. В спектре ЭПР раствора, полученного после добавления нитрозобензола в дегазированный раствор ферроценилкарбинолов в хлористом метилене при —20° С, обнаружен хорошо разрешенный триплет, обусловленный нитроксидными радикалами $FcCHRN(\dot{O})Ph$ (использование соли $[FcC^+HR]BF_4^-$ дает слабое разрешение сигнала). Полученные результаты не позволили, однако, сделать однозначный вывод о наличии катион-радикальной формы карбениевого иона.

з. Реакции H/D-обмена

Протоны β-углеродных атомов ферроценилкарбениевых ионов в растворах дейтеротрифторуксусной кислоты подвергаются медленному H/D-обмену [304, 328]. Скорость обмена значительно ниже скорости вращения вокруг связи циклопентадиенильное кольцо—C_{exo}. В карбениевых ионах $FcC^+(R)Me$ (XLV) обмену подвергаются как протоны метильной группы, так и протоны группы R (α-протоны по отношению к положительно заряженному атому углерода). При R=H протоны метильной группы не подвергаются H/D-обмену [329]. Скорость обмена протонов метильной группы возрастает с увеличением размера группы R [304, 328]: $Me < Ph < Et < CH_2Ph <$ $< i\text{-}Pr < t\text{-}Bu$ и фенил $<$ *n*-толил $\leqslant$ *м*-толил. Метиленовые протоны группы R (при R=Et, CH_2Ph) обмениваются значительно быстрее протонов метильных

групп. При разложении растворов катионов после обмена водным Na_2CO_3 происходит образование олефинов исключительно по правилу Зайцева:

$FcC^+(Et)Me \longrightarrow FcC(CD_3){=}CDMe$,

$FcC^+(i\text{-}Pr)Me \longrightarrow FcC(CD_3){=}CMe_2$,

$FcC^+(CH_2Ph)Me \longrightarrow FcC(CD_3){=}CDPh$.

Механизм обмена включает медленное депротонирование катиона; основанием, отрывающим протон, является атом железа в момент наиболее благоприятной конформации, когда в результате вращения вокруг связи кольцо—C_{exo} атомы Fe и H окажутся в наибольшей близости. С ростом объема R вероятность такой конформации увеличивается, и это объясняет наблюдаемый ряд влияния R на скорость обмена. Вторая быстрая стадия обмена включает присоединение дейтерия к образовавшемуся алкену.

В мостиковых катионах XLVI (R=H и Me) скорость обмена зависит от конформационной жесткости структуры. В случае жестких структур с $n=1$ и 2, когда метильная группа и атом железа практически не могут сближаться, обмен протонов метильных групп отсутствует. В более гибкой структуре с $n=3$ скорость обмена для катиона XLVI (R = H) близка к скорости обмена для катиона XLV.

Fe —C⁺ Me, —$(CH_2)_n$ C R R XLVI

При растворении β-ферроценилкротоновой кислоты, FcC(Me)=CHCOOH, в дейтеротрифторуксусной кислоте дейтерий присоединяется по связи C=C стереоселективно с образованием $FcC^+MeCHDCOOH$ [241]. В спектре ПМР полученного катиона сигнал от CHD группы постепенно исчезает вследствие изотопного обмена, облегчаемого электроноакцепторным влиянием карбоксильной группы. Скорости изотопного обмена диастереотопных протонов метиленовой группы в FcC^+PhCH_2COOH равны [241], вероятно, вследствие практически одинакового стереохимического влияния ферроценила и фенила. В катионах FcC^+MeCH_2COOR (R=H, Me, Ph) диастереотопные протоны химически неэквивалентны [242]: дейтерий присоединяется преимущественно в положение более экранированного протона H_A:

H_A, C⁺, C, COOR', Fe, Me, H_B

Если свежеприготовленный раствор $FcCHMeCH_2COOR$ в CF_3COOH сразу разложить водой, возвращенный продукт будет содержать ~50% дейтерия в положении H_A (H_B). Дейтерированный алкен FcCMe=CDCOOEt в CF_3COOH присоединяет протон также в положение H_A, и при разложении водой свежеприготовленного раствора исходное вещество вернется без изменения, т. е. селективно будет отщепляться тот же протон H_A [242].

Таким образом, α-алкенилферроцены реагируют с электрофильными агентами по *экзо*-положению; депротонирование катионов происходит аналогичным образом. Приближенная оценка изотопного эффекта для элиминирования из положения H_A ($K_{H_A}/K_{D_A} \approx 6 \div 7$) показывает, что его величина ближе к величинам изотопных эффектов при бимолекулярном элиминировании E_2 ($K_A/K_D = 5 \div 10$), чем при мономолекулярном элиминировании E_1 ($K_H/K_D = 1{,}5 \div 3$) [330].

и. Распад α-ферроценилкарбениевых ионов до фульвенов

Наряду с реакциями, типичными для арилкарбениевых ионов, существует ряд превращений, характерных только для ионов α-ферроценилкарбения, которые обусловлены структурными особенностями и наличием атома металла в молекуле.

Одной из таких характерных реакций является способность ферроценилкарбениевых ионов легко разрушаться (несмотря на легкость образования и высокую устойчивость) с разрывом железо-углеродных связей и образованием фульвенов. Так, карбокатионы, образующиеся из фенилферроценилкарбинолов в уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты [259, 266] или в подкисленном водном растворе ацетонитрила [266а], легко разрушаются в течение нескольких минут с образованием фульвенов.

$$Fc\text{—}C(R)(Ph)\text{—}OH \longrightarrow Fc\text{—}C^{+}(R)(Ph) \longrightarrow C_5H_4{=}C(R)Ph$$

Изучена кинетика образования 6,6-диарилпентафульвенов при распаде ферроценилдиарилкарбинолов в подкисленном водном растворе ацетонитрила [226б]. При исследовании распада дифенилферроценилкарбинола был выделен промежуточный продукт реакции — феррихлорид карбения, $FcC^{+}Ph_2FeCl_4^-$.

Соли арилферроценилкарбения (феррихлориды, перхлораты, гидрохлориды) и триферроценилкарбения в присутствии концентрированной соляной кислоты также разрушаются до фульвенов [254, 259, 331]. Наблюдалось разрушение ферроценовой системы до фульвеновой и при действии света на растворы солей α-ферроценилкарбениевых ионов в ацетоне [260].

Подобное разрушение ферроценовой системы является общим свойством соединений, имеющих положительный заряд на атоме, соседнем с циклопентадиенильным кольцом ферроцена (см. гл. 5).

к. Свойства ферроценил(циклопропил)метильных катионов

При растворении ферроценил(циклопропил)карбинолов, $FcCR(C_3H_5)OH$ (R=H, Me, Ph), в сильных протонных кислотах получают катионы ферроценил(циклопропил)алкилов, $FcC^{+}R(C_3H_5)$, устойчивые в растворах достаточно длительное время [292].

$$Fc\text{—}C^{+}(R)\text{—}C_3H_5$$

По данным спектров ПМР положительный заряд локализован главным образом на ферроцене. Структура продуктов, образующихся при разложении растворов катионов в кислотах, зависит от природы заместителя R [292]. При R=H общая структура молекулы сохраняется более чем на 90%; основным продуктом реакции является трифторацетат исходного карбинола, $FcCH(C_3H_5)OCOCF_3$.

$$Fc\text{—}CH(OH)\text{—}C_3H_5 \xrightarrow[-H_2O]{H^+} Fc\text{—}\overset{+}{C}H\text{—}C_3H_5 \xrightarrow{CF_3COOH} Fc\text{—}CH(OCOCF_3)\text{—}C_3H_5$$

При R=Ph более чем на 90% протекает раскрытие трехчленного цикла с образованием $FcCPh{=}CHCH_2CH_2OCOCF_3$. При R=Me получают сложную смесь соединений, образующихся в результате сохранения и раскрытия цикла. Основными продуктами первичного превращения являются сложный не-

предельный эфир $FcCMe{=}CHCH_2CH_2OCOCF_3$ и винилферроцен, $FcC(C_3H_5){=}{=}CH_2$; последний при алкилировании исходным катионом дает $FcCMe(C_3H_5)CH_2C^+Fc(C_3H_5)$. Биядерный катион способен к ряду превращений: раскрытие цикла с образованием $FcCMe(C_3H_5)CH_2CFc{=}{=}CHCH_2CH_2OCOCF_3$, депротонирование до $FcCMe(C_3H_5)CH{=}C(Fc)(C_3H_5)$, внутримолекулярное гомо- и гетероаннулярное электрофильное замещение, приводящее к мостиковым ферроценам, описанным в разделе V.B.в.

Из этих данных следует, что способность $FcC^+R(C_3H_5)$ к раскрытию цикла увеличивается в ряду H < Me < Ph, т. е. чем больше положительный заряд на карбениевом атоме углерода, тем большая подача электронов от циклопропанового кольца требуется для делокализации этого заряда и тем слабее сила связи C—C в кольце.

При $R{=}CMe_3$ стабильность катиона $FcC^+(C_3H_5)CMe_3$ низкая [304]. При растворении исходного карбинола в CF_3COOH происходит быстрое раскрытие цикла (период полураспада 10 мин.) с образованием вторичного катиона $FcC^+(CMe_3)CH_2CH_2CH_2OCOCF_3$, который затем очень медленно (за 50 час. при комнатной температуре) перегруппировывается (на 25%) в термодинамически более стабильный $FcC^+MeCMe_2CH_2CH_2CH_2OCOCF_3$.

л. Ферроценилвинильные катионы

α-Ферроценилвинильные катионы промежуточно образуются при электрофильном присоединении к ферроценилалкинам и при сольволитических реакциях ионизации замещенных ферроценилэтиленов [332—333а]. Прямое наблюдение винильных катионов в растворе возможно только в случае пространственного экранирования высокореакционного α-углеродного атома. Методом ПМР было установлено [334, 335], что при растворении в CF_3COOH при —10 °C ферроценовых алкинов XLVII, имеющих в α-положении циклопентадиенильного кольца или у β-этинильного атома углерода разветвленную *трет*-бутильную группу, образуются соответствующие винильные катионы XLVIII. Полученные катионы неустойчивы и в течение нескольких минут превращаются в более стабильные трифторацетоксикарбениевые ионы XLIX.

XLVII (R^2-Cp–C≡CR^1, Fe, R^3-Cp) $\xrightarrow{CF_3COOH}$ XLVIII (R^2-Cp–$C^+{=}CHR^1$, Fe, R^3-Cp) $\xrightarrow{CF_3COOH}$ XLIX (R^2-Cp–$C^+(OCOCF_3)CH_2R^1$, Fe, R^3-Cp)

XLVII—XLIX	R¹	R²	R³	XLVII—XLIX	R¹	R²	R³
а	H	H	H	д	Me	H	H
б	H	*t*-Bu	H	е	Me	*t*-Bu	*t*-Bu
в	H	*t*-Bu	*t*-Bu	ж	CPh₃	H	H
г	*t*-Bu	H	H				

Заместитель у β-этинильного атома углерода более эффективно, по сравнению с заместителями в положениях 2- и 1′-циклопентадиенильных колец, экранирует реакционный центр, повышая стабильность и время жизни катионов XLVIII, которые возрастают в ряду: XLVIIIа ⩽ XLVIIIд < XLVIIIв < < XLVIIIе < XLVIIIг.

β-Метилзамещенный катион XLVIIIд имеет более короткое время жизни в растворе, чем β-*трет*-бутильный катион XLVIIIг, и при растворении ал-

кина XLVIIд в CF_3COOH в спектре ПМР наблюдается только катион XLIXд. В то же время ди(*трет*-бутил)замещенный алкин XLVIIе, дающий в CF_3COOH два диастереомерных катиона XLVIIIе, реагирует с растворителем с образованием XLIXе очень медленно.

Из данных спектров ПМР следует, что протоны метиленовой группы ферроценилвинильных катионов неэквивалентны вследствие затруднения вращения вокруг связи циклопентадиенильного кольца с карбокатионным центром [334]. Поскольку вакантная орбиталь катионного центра ортогональна π-орбиталям циклопентадиенильного кольца, стабилизация винильного катиона осуществляется за счет прямой подачи α-электронов железа на катионный центр [333].

β-(Триарилметил)винильные катионы ферроцена L легко вступают в реакцию внутримолекулярной циклизации с образованием производных индена LI. Протонирование XLVIIж сопровождается образованием циклического катиона, который после разложения реакционной массы превращается в производное индена LIIа [335].

$Fc—C^+=C<^{R}_{C(C_6H_4R'\text{-}p)_3}$ → LI → LII

L

а: R = R' = H;
б: R = Me, R' = H;
в: R = H, R' = Me.

Индены LIIа—в образуются также при обработке этинил- или пропинилферроцена тетрафторборатами трифенилметила или три-*п*-толилметила:

$$FcC{\equiv}CR + (p\text{-}R'C_6H_4)_3C^+ \longrightarrow \text{LII}.$$

Более сложные превращения (см. схему 1) претерпевает ферроценилвинильный катион, замещенный циклогептатриеном [336]. При растворении

Схема 1

FcC≡C–(циклогептатриенил) LIII —H^+→ Fc—$\overset{+}{C}$H=CH (LIV) → LV → LVI ⇄ LVII (HO, Fc)

LV → LVIII ($OCOCF_3$) → LIX ($OCOCF_3$) → LX (OH)

7-ферроценилэтинилциклогептатриена (LIII) в трифторуксусной кислоте образуется винильный катион LIV, который атакует двойную связь семичленного цикла, превращаясь в аллильный бициклический катион LV. Далее катион LV реагирует по двум направлениям: 1) в результате внутримолекулярного присоединения к ферроценилвинильной группе превращается в 9-ферроценил-9-барбаралил катион (LVI), который при гидролизе дает 9-ферроценилбарбаралол-9 (LVII), и 2) присоединяет CF_3COO^-, образуя 4-трифторацетокси-7-ферроценилбицикло[3.2.2]нонатриен-2,6,8-ол-4 (LVIII), который при протонировании дает 4-трифторацетокси-7-ферроценилбицикло-[3.2.2]нонадиен-2,6-ил-7 катион (LIX). Гидролиз катиона LIX приводит к 7-ферроценилбицикло[3.2.2]нонатриен-2,6,8-олу-4 (LX).

При растворении ацетиленовых карбинолов FcC≡CC(Me)(R)OH (R=Me, Fc) в CF_3COOH получают алленильные (мезомерные с пропаргильными) катионы

$$[FcC \equiv C^+ \text{---} CMeR],$$

которые очень быстро присоединяют молекулу растворителя, превращаясь в более устойчивые трифторацетоксиаллильные катионы [335]

$$[FcC(OCOCF_3) \text{---} C^+H \text{---} CMeR].$$

При разложении растворов с высокими выходами образуются FcCOCH==CMeR.

м. Ферроценилаллильные катионы

Ферроценилаллильные ионы LXI образуются в результате отрыва протона от винил- или аллилферроценов при действии кислот, $NaBF_4$ в уксусном ангидриде, $NaBPh_4$ в уксусной кислоте или Ph_3CBF_4 в хлористом метилене на производные этилена, содержащие ферроценильные и бензильные группы [$FcCH{=}CHCR''RC_6H_4R'$, где R''=H, OH и OMe] или ферроценилметильные и арильные группы [$FcCHR''CH{=}CRC_6H_4R'$, где R''=H, OH и OMe] [337—341а], а также FcCH=CHCH(OH)R (R=H, Me) [341б].

$$FcCH{=}CHCR''RC_6H_4R' \underset{-R''}{\rightleftharpoons} \text{LXI} \underset{-R''}{\rightleftharpoons} FcCHR''CH{=}CRC_6H_4R'$$

(LXI: аллильный катион Fc–C(H)=CH–C(R)–C_6H_4R', +)

При R=R'=H катион LXI является промежуточным продуктом при синтезе FcCHMeCH=CHPh из FcCH(OH)CH=CHPh и MeMgJ [227].

При отрыве протона от олефинов катион LXI в принципе может образовываться в двух конформациях — *цис*, *транс*- и *транс*,*транс*-строения — вследствие высокого барьера вращения вокруг углерод—углеродных связей. Вероятно, в основном реализуется *транс*,*транс*-структура [246].

Соли катиона LXI представляют собой твердые, устойчивые при комнатной температуре соединения, очень гигроскопичные, разлагающиеся при действии кислорода, влаги и температуры [244, 246]. При взаимодействии катиона LXI с метилатом натрия в метаноле с почти количественным выходом (> 90%) образуется смесь эфиров $FcCH(OMe)CH{=}CHC_6H_4R$ (LXII) и $FcCH{=}CHCH(OMe)C_6H_4R$ (LXIII). Соотношение изомеров зависит от природы R и характеризует распределение положительного заряда в аллильном катионе: при R=H первый изомер образуется с выходом ~88%. Поскольку взаимных превращений между изомерами под действием метилата натрия не происходит, можно считать, что их образование протекает в кинетически контролируемых условиях, а соотношение в реакционной смеси характеризует их кинетическую устойчивость. Во всех случаях вклад канонической структуры LXIa превышает вклад структуры LXIб [244, 246], т. е. кинетическая стабильность катиона LXIa выше, чем катиона LXIб.

$$Fc{-}C^{+}H{-}CH{=}CH{-}C_6H_4R \longleftrightarrow Fc{-}CH{=}CH{-}C^{+}H{-}C_6H_4R.$$
LXIa LXIб

Аналогичный вывод следует и из анализа спектров ПМР катиона LXI (R=Ph, R′=H) [337].

В то же время указывают, что в ферроценилаллильных катионах, не содержащих фенильных групп, положительный заряд локализован на аллильном α-углеродном атоме $FcCH{=}CH{-}\overset{+}{C}HR$ (R=H, Me) [341б].

При взаимодействии катионов LXIV, содержащих акцепторные ацетильные группы в ферроценовом ядре, с метилатом натрия в метаноле количественно выделяют смесь изомеров RCH=CHCH(OMe)Ph и RCH(OMe)CH==CHPh (R — ацетилзамещенная ферроценовая группа), в которой, в отличие от катиона LXI (R=R′=H) с незамещенной ферроценильной группой, преобладает первый изомер (60—65%). Из этого следует, что ацетильная группа в 1-, 2- и 1′-положениях молекул ферроцена понижает способность ферроцена к делокализации положительного заряда.

LXIV

R^1	R^2	R^3
H	H	Ac
H	Ac	H
Ac	H	H

При подкислении метанольных растворов эфиров LXII и LXIII быстро устанавливается равновесие между обоими изомерами, не изменяющееся со временем [338, 340].

$$\underset{\text{LXII}}{FcCH(OMe)CH{=}CHC_6H_4R} \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} [\text{аллильный катион Fc, }C_6H_4R] \underset{H^+}{\rightleftarrows}$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{LXIII}}{FcCH{=}CHCH(OMe)C_6H_4R}.$$

Переходное состояние равновесия близко к аллильному катиону LXI. Скорость установления равновесия в сильной степени определяется природой заместителя R, а положение равновесия от R практически не зависит. Изомер LXIII во всех случаях термодинамически более стабилен, в смеси его содержится несколько больше, чем изомера LXII (при R=H содержание изомера LXIII составляет 60±2%) [338].

При действии диметиланилина аллильные катионы LXI ($R=Ph, C_6H_4NMe_2$, Fc) реагируют как типичные α-ферроценилкарбениевые ионы — атака происходит по углеродному атому, связанному с ферроценильной группой. В результате образуются производные $FcCH(C_6H_4NMe_2)CH{=}CPhR$ [337, 339]; при R=Fc диметиланилин присоединяется к третичному атому углерода с образованием $FcCPh(C_6H_4NMe_2)CH{=}CHFc$ [339]. Катион $FcC^{+}HCH{=}{=}CPh_2$ алкилирует пиперидин по атому азота, образуя 1,1-дифенил-3-ферроценил-3-(N-пиперидил)пропен [337].

$$FcCH{=}CH{=}CPh_2 + \text{HN(пиперидин)} \longrightarrow Fc{-}\underset{|\ \text{N(пиперидил)}}{CH}{-}CH{=}CPh_2.$$

Однако действие нуклеофилов на катионы $FcCH{=}CHC^{+}HR$ (R=H, Me) приводит к замещению исключительно по аллильному α-углеродному атому без перегруппировки: при гидролизе образуются FcCH=CHCH(OH)R, при метанолизе — FcCH=CHCH(OMe)R, а тиосалициловая кислота дает FcCH= =$CHCHRSC_6H_4COOH$-*о* [341б].

Г. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ α-ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

а. Кинетическая устойчивость

Кинетика процессов, протекающих через промежуточное образование ферроценилкарбениевых ионов на стадии, определяющей скорость реакции, была изучена на многочисленных реакциях сольволиза сложных эфиров ферроценилкарбинолов [342—347а] и этанолиза хлорметилферроцена и α-хлорэтилферроцена [3, 11, 348]. Был изучен сольволиз ацетатов ферроценилкарбинола [343], гомо- и гетероаннулярных замещенных метил(ферроценил)карбинолов [342, 346], пространственно затрудненных карбинолов FcC(R)(*t*-Bu)OH (R = H, Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, CH_2CMe_3) и FcCMe(*i*-Pr)OH [347], карбинолов с гомо- и гетероаннулярными метиленовыми мостиками [344]. Было показано, что сольволиз ацетатов протекает по механизму S_N1 с разрывом связи Alk—O и образованием в качестве промежуточных продуктов α-ферроценилкарбениевых ионов [343]. Оказалось, что скорости сольволиза ацетатов карбинолов ферроценового ряда близки скоростям сольволиза ацетата трифенилкарбинола (скорости сольволиза ацетатов трифенилкарбинола, ферроценилкарбинола и метил(ферроценил)карбинола относятся как 1 : 0,63 : 6,7). Из этих данных был сделан вывод, что α-ферроценилкарбениевые ионы по своей устойчивости приближаются к трифенилкарбиниевому иону, высокая стабильность которого хорошо известна (pK_{R^+}=—6,63).

Результаты, полученные при изучении кинетики этанолиза α-ферроценилэтилхлорида, также указывают на высокую устойчивость α-ферроценилэтильного катиона. Этанолиз α-ферроценилэтилхлорида протекает в 10^{14} раз быстрее, чем этанолиз этилхлорида, в 10^8 раз быстрее, чем этанолиз α-фенилэтилхлорида, и в 500 раз быстрее, чем этанолиз тритилхлорида [11, 348].

Изучение кинетики гидратации FcC≡CH, PhC≡CH, $FcCH{=}CH_2$ и $PhCH{=}CH_2$ в разбавленном этаноле, катализируемой 0,25%-ной H_2SO_4, показало, что реакция для первых трех соединений имеет первый порядок и приводит соответственно к ацетилферроцену, ацетофенону и метил(ферроценил)карбинолу; стирол в этих условиях не гидратируется [333]. Стадией, лимитирующей скорость, является протонирование кратной связи с образованием α-катиона. Относительные скорости реакции равны соответственно 1; 10^{-5}; 0,11, что свидетельствует о большей способности ферроценильной группы к стабилизации положительного центра по сравнению с фенилом.

Между реакционной способностью ферроценилкарбениевых ионов как акцепторов гидрид-ионов в реакциях ионного гидрирования и их устойчивостью существует линейная корреляция. Изучение кинетики восстановления замещенных метил(ферроценил)карбинолов $XC_5H_4FeC_5H_4CH(OH)Me$ (X= =H, Cl, COOMe, CN) показало [206], что скорость реакции уменьшается с увеличением электроноакцепторных свойств гетероаннулярного заместителя. Это соответствует ряду падения устойчивости ионов карбения и свидетельствует о том, что лимитирующей стадией данного процесса является взаимодействие между промежуточными ионами карбения и донором гидрид-иона — силаном [349].

б. Термодинамическая устойчивость

Термодинамическая стабильность ряда α-ферроценилкарбениевых ионов была определена путем количественного изучения равновесия ионизации ферроценилкарбинолов в водных растворах минеральных кислот:

$$\mathrm{C_5H_4{-}CH(R)OH \cdot Fe \cdot C_5H_4{-}R'} + 2HX \rightleftarrows \mathrm{C_5H_4{-}C^{+}(R)H \cdot Fe \cdot C_5H_4{-}R'} + H_3O^+ + 2X^-. \quad (2)$$

В растворах концентрированных минеральных кислот α-оксиалкилферроцены полностью диссоциируют с образованием α-ферроценилкарбениевых ионов, как это следует из изменения температуры замерзания раствора ферроценилкарбинола в серной кислоте, анализа растворов ферроценилкарбинолов и α-алкенилферроценов в концентрированных кислотах методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C и УФ-спектроскопии.

Измерение депрессии температуры замерзания раствора ферроценилкарбинола в серной кислоте показало наличие в растворе четырех ионов на одну молекулу карбинола: карбениевый ион, катион гидроксония и два бисульфат-аниона [350, 351]. Это доказывает, что процесс диссоциации карбинола протекает по уравнению (2).

Переход карбинолов в ионы карбения при растворении в кислотах сопровождается характерными изменениями в УФ- и ПМР-спектрах. Эти изменения обратимы и при разбавлении растворов исчезают. Образование катионов сопровождается исчезновением сигнала протона OH-группы в спектре ПМР и смещением в слабые поля сигналов протонов в α- и β-положениях замещенного и свободного циклопентадиенильных колец (подробно спектры ПМР рассмотрены в разделе V.Д.в) [248].

В УФ-спектрах ферроценилкарбениевые ионы имеют интенсивную полосу при 250—260 *нм* ($\varepsilon \sim 10^4$) и менее сильную полосу в видимой области 380—450 *нм* ($\varepsilon \sim 500$) [248, 352]. Спектры устойчивых в растворах кислот карбениевых ионов постоянны во всем интервале концентрации кислот, в котором происходит ионизация карбинолов. Спектр 2-ферроценилнорборан-2-ильного катиона изменяется с изменением концентрации серной кислоты [126], при этом в спектре появляется новая полоса, интенсивность которой растет со временем. Это свидетельствует об образовании нового катиона в растворе, и поскольку изменения обратимы, превращения не сопровождаются скелетной изомеризацией. Наиболее вероятно в данном случае образование дикатиона с протонированием по атому железа. В УФ-спектрах третичных катионов $FcC^{+}Me_2$ также наблюдается появление новых полос с ростом концентрации кислоты [126].

Анализ спектров катионов свидетельствует о том, что в растворах концентрированных кислот диссоциация карбинолов протекает нацело, а в разбавленных кислотах при промежуточных значениях кислотности растворов существует равновесие между ионом карбения и соответствующим карбинолом. Это позволяет количественно определять основность ферроценилкарбинолов в водных растворах кислот.

Константы равновесия (2) были определены в системах $H_2SO_4(HClO_4)$—H_2O. Значения pK_{R^+} получены из линейных графиков зависимости $\lg[R^+]/[ROH]$ от функции кислотности H_{R^+}. Относительные концентрации катиона и спирта были определены из спектрофотометрических данных. В табл. 7 приведены величины pK_{R^+} для α-ферроценилкарбениевых ионов. Растворы 1,1′-(α-оксиэтил)ферроцена в серной кислоте оказались очень неустойчивы, и для этого карбинола оказалось невозможным определить значения pK_{R^+} [248].

Таблица 7. Значения pK_{R^+} для α-ферроценилкарбениевых ионов

Катион			Растворитель	pK_{R^+}	Литература
$RC_5H_4FeC_5H_4C^+R'R''$					
R	R′	R″			
H	H	H	$H_2O—HClO_4$	—1,75	[353]
			$H_2O—H_2SO_4$	—1,28	[194, 354]
			$H_2O—H_2SO_4$	—1,49	[248]
			$H_2O—H_2SO_4$	—0,55	[249]
			$H_2O—MeCN—H_2SO_4$	+0,49	[353]
Me	H	H	$H_2O—HClO_4$	—0,86	[353]
n-Pr	H	H	$H_2O—HClO_4$	—0,89	[353]
n-Bu	H	H	$H_2O—HClO_4$	—1,05	[353]
CH_2Ph	H	H	$H_2O—HClO_4$	—1,52	[353]
CH_2OH	H	H	$H_2O—H_2SO_4$	—0,74	[249]
H	Me	H	$H_2O—H_2SO_4$	—0,66	[354]
			$H_2O—H_2SO_4$	—0,65	[245]
			$H_2O—H_2SO_4$	—0,64	[248]
			$H_2O—H_2SO_4$	—0,1	[249]
			$H_2O—HClO_4$	—0,92	[353]
Et	Me	H	$H_2O—H_2SO_4$	—0,13	[248]
CHMeOH	Me	H	$H_2O—H_2SO_4$	—1,75	[248]
Cl	Me	H	$H_2O—HClO_4$	—3,39	[353]
Br	Me	H	$H_2O—HClO_4$	—3,70	[353]
			$H_2O—H_2SO_4$	—1,52	[248]
COOMe	Me	H	$H_2O—HClO_4$	—5,27	[353]
CN	Me	H	$H_2O—HClO_4$	—7,16	[353]
$CH_2N^+Me_3$	Me	H	$H_2O—H_2SO_4$	—10,2	[248]
H	Me	Me	$H_2O—H_2SO_4$	—0,01	[194]
			$H_2O—H_2SO_4$	0,00	[245]
Me	Me	Me	$H_2O—H_2SO_4$	+0,72	[245]
H	Ph	H	$H_2O—H_2SO_4$	+0,4	[248, 354]
			$H_2O—HClO_4$—диоксан	—0,15	[140]
			$H_2O—H_2SO_4—EtOH$	+0,1	[354]
H	Ph	*t*-Bu	$H_2O—H_2SO_4—MeCN$	—1,31	[355]
H	Ph	Ph	$H_2O—H_2SO_4—EtOH$	+0,75	[354]
			$H_2O—H_2SO_4—MeCN$	+0,72	[355]
			$H_2O—HClO_4$—диоксан	+0,06	[140]
H	Fc	H	$H_2O—H_2SO_4$—DMFA	+3,23	[270]
H	Fc	Ph	$H_2O—HClO_4$—диоксан	+3,15	[140]
H	Fc	Fc	$H_2O—H_2SO_4$—DMFA	+4,67	[270]
			$H_2O—H_2SO_4$	+5,77	[270]
H	*p*-$MeOC_6H_4$	H	$H_2O—H_2SO_4—MeCN$	+1,37	[355]
H	*p*-$MeOC_6H_4$	*t*-Bu	$H_2O—H_2SO_4—MeCN$	—0,88	[355]
H	*p*-$MeOC_6H_4$	Ph	$H_2O—H_2SO_4—MeCN$	+1,58	[355]
H	*p*-$MeOC_6H_4$	*p*-$MeOC_6H_4$	$H_2O—H_2SO_4—MeCN$	+2,80	[355]
H	Ph	1-Адамантил	$H_2O—H_2SO_4—MeCN$	—0,76	[355]
H	*p*-$MeOC_6H_4$	1-Адамантил	$H_2O—H_2SO_4—MeCN$	—0,64	[355]
Fc, Ph, Ph			$H_2O—MeCN$ (1 : 1) *	+5,4	[257]

* Величина pK_{R^+} определена методом потенциометрического титрования.

Таблица 7 (продолжение)

Катион	Растворитель	pK_{R^+}	Литература
Fc, Fc, Fc (+)	H_2O—MeCN (1 : 1) *	+10	[257]
+ Fe	H_2SO_4—H_2O	+0,2	[248]
+ Fe	H_2SO_4—H_2O	—3,20	[248]
Me + Fe	H_2SO_4—H_2O	—2,52	[245]
Me, $\overset{+}{C}Me_2$, Fe	H_2SO_4—H_2O	—0,50	[245]
Me, $\overset{+}{C}Me_2$, Fe	H_2SO_4—H_2O	+1,10	[245]
Me Me, $\overset{+}{C}Me_2$, Fe	H_2SO_4—H_2O	+0,40	[245]

Таблица 7 (окончание)

Катион	Растворитель	pK_{R^+}	Литература
Me, $\overset{+}{C}Me_2$, Fe, Me	H_2SO_4—H_2O	+1,40	[245]
$\overset{+}{C}Me_2$, Fe	H_2SO_4—H_2O	+2,50	[245]
Ph_3C^+	H_2SO_4—H_2O	—6,63	[356]
Ph_2C^+H	H_2SO_4—H_2O	—13,30	[356]
$CpRuC_5H_4C^+HMe$	H_2SO_4—H_2O	+1,20	[245]
$CpCo^+C_5H_4C^+Ph_2$	H_2SO_4—H_2O	—15,2	[357]
$(CO)_3MnC_5H_4C^+HPh$	H_2SO_4—H_2O	—8,7	[358]
$\overset{+}{C}HFc$, $Cr(CO)_3$	CF_3COOH—H_2O	—1.0	[358а]
Me, $\overset{+}{C}HFc$, $Cr(CO)_3$	CF_3COOH—H_2O	—0,6	[358а]

Полученные величины pK_{R^+} являются количественной характеристикой равновесия, существующего в водных растворах кислот между карбинолами и их катионами, поэтому сравнение термодинамической стабильности различных катионов на основании их величин pK_{R^+} возможно только при условии, что разница свободных энергий карбинолов в различных растворителях будет незначительной. Подобное допущение возможно только для структурноподобных соединений, и только при этих условиях величины pK_{R^+} можно считать количественной характеристикой термодинамической стабильности катионов.

Из данных, приведенных в табл. 7, следует, что устойчивость ферроценилкарбениевых ионов, не имеющих гетероаннулярных заместителей в кольце, на 4—5 порядков выше, чем это следовало из изучения реакций сольволиза α-ферроценилалкильных производных, показавших близкую устойчивость ферроценилметильного и трифенилметильного катионов [343], т. е. термодинамическая стабильность ферроценилкарбениевых ионов в несколько раз выше кинетической.

Стабильность катионов рутеноценилкарбения выше, чем структурноаналогичных катионов ферроценильного ряда, а цимантренила — значительно ниже. Еще меньше стабилизирующее влияние на соседний положительный центр оказывает кобальтоцений.

LXV

В ряду ферроценилкарбениевых ионов LXV сравнение величин pK_{R^+} позволяет сделать следующие выводы:

1) Введение алкильных заместителей в свободное циклопентадиенильное кольцо повышает устойчивость соответствующих катионов. Электроноакцепторные заместители оказывают противоположный эффект; устойчивость понижается в ряду: H < Cl ⩽ Br < COOMe < CN [353].

2) Накопление метильных заместителей у α-углеродного атома ведет к коммулятивному стабилизирующему эффекту. Влияние метильной группы, находящейся в различных положениях молекулы, на стабильность катиона уменьшается в ряду: $\alpha > 3 > 1' > \beta$; метильная группа в положении 2 циклопентадиенильного кольца, несмотря на донорные свойства, оказывает дестабилизирующий эффект. Указанное распределение стабилизирующего действия заместителя отражает распределение положительного заряда в молекуле катиона. Пониженная стабильность катиона 2-Me-1-$Me_2C^+C_5H_3FeC_5H_5$ связана с пространственными препятствиями между Me- и C^+Me_2-группами, что может повышать энергию конформации, в которой ион достигает максимальной стабильности [245]. Аналогичный вывод следует и из определения энергии барьера вращения вокруг связи C_α—C_{Cp} [359].

3) Разветвленные группы (t=Bu, 1-адамантил) у α-углеродного атома заметно дестабилизируют катион FcC^+RPh, несмотря на донорные свойства заместителя. Этот эффект связан с отклонением от копланарности фенильной группы и системы CpC^+ [355].

4) Из сравнения катионов LXVI и LXVII следует, что гетероаннулярный мостик повышает стабильность катиона больше, чем метильные группы, что может быть связано с отклонением циклопентадиенильных колец от копланарности и, как следствие этого, с увеличением перекрывания p-орбиталей экзоциклического атома углерода с d-орбиталями железа [245].

LXVI LXVII

5) Катионы, имеющие положительный заряд на гетероаннулярном трехчленном мостике, наименее устойчивы среди структурноподобных катионов [245, 248]. Это связано с невозможностью реализации конформации, при которой достигается наиболее полное взаимодействие d-электронов железа с p-орбиталями положительного атома углерода. Аналогичный эффект наблюдается и при изучении сольволиза соответствующих ацетатов [343].

Величины термодинамической устойчивости ферроценилметильных и трифенилметильных катионов имеют порядок, обратный величинам скоростей реакций межмолекулярного гидридного переноса при восстановлении карбинолов до углеводородов [209] и реакций ионного гидрирования карбонильной группы [229]. Эти результаты говорят о необоснованности оценки устойчивости карбениевых ионов на основании кинетических данных в аналогичных реакционных сериях в ферроценовом и бензольном рядах. Отсутствие корреляции между термодинамической и кинетической устойчивостью карбениевых ионов означает, что переходное состояние в первом случае имеет

очень высокую энергию относительно энергии иона карбения, что является отражением значительной перестройки связей и структуры при переходе от карбинола к карбениевому иону. Поэтому кинетические данные можно привлекать для решения проблемы строения карбениевых ионов с большой осторожностью.

Несоответствие данных об устойчивости ферроценилкарбениевых ионов, полученных различными методами (измерение скоростей реакций и констант равновесия), вряд ли можно считать неожиданным. Строгое количественное соотношение между устойчивостью ионов карбения, установленной этими методами, наблюдается только внутри серии структурноподобных ионов. В ферроценовом ряду такая корреляция наблюдалась для сольволиза ацетатов ферроценилкарбинолов [346] и для реакции гидридного переноса от триэтилсилана к ферроценилкарбинолам [217].

Кроме ферроценового ряда подобная корреляция наблюдалась только между константами скоростей сольволиза диарилхлорметанов в спирте и величинами pK_{R^+} для равновесия диарилкарбинолов в серной кислоте [360].

Величины pK_{R^+} хорошо коррелируются с константами заместителей $\sigma_{p,m}$, и $\sigma^0_{p,m}$ (коэффициент корреляции 0,996) [349]. Большие значения реакционной константы ρ (от —10 до —7) свидетельствуют о высокой способности ферроценильного ядра к передаче влияния заместителя на сильный электронодефицитный центр.

Количественная оценка основности ферроценилкетонов была проведена путем изучения их УФ-спектров в растворах кислот. При высоких концентрациях кислот протонирование протекает нацело, с уменьшением кислотности среды равновесие кетон $\rightleftarrows$ сопряженная кислота сдвигается влево.

$$\text{FcCOR} + \text{HX} \rightleftarrows [\text{FcC(OH)R}]^+ + \text{X}^-.$$

Величины pK_a, характеризующие данное равновесие, являются термодинамическими характеристиками стабильности протонированных кетонов (основности кетонов). В табл. 8 приведены значения pK_a для кетонов ферроценового ряда и некоторых кетонов бензольного ряда для сравнения.

Из данных табл. 8 следует, что основность кетонов ферроценового ряда в $(2\div4)\cdot10^3$ раз выше основности кетонов бензольного ряда. Введение в мо-

Таблица 8. Значения pK_a для ацилферроценов в H_2SO_4 при 25 °С

Соединение	pK_a	Литература	Соединение	pK_a	Литература
$FcCOCH_3$	—2,8	[215, 361]			
FcCOPh	—3,31	[215]			
Fc_2CO	—2,55	[361]			
	—2,42	[215]		—2,42	[215]
$BrC_5H_4FeC_5H_4COMe$	—3,97	[215]			
$Fe(C_5H_4COMe)_2$	—3,86	[215]			
$EtC_5H_4FeC_5H_4COMe$	—2,53	[215]			
$1\text{-MeCO-2-EtC}_5H_3FeC_5H_5$	—3,05	[215]			
$1\text{-MeCO-2-EtC}_5H_3FeC_5H_4Me$	—2,18	[215]			
$NCC_5H_4FeC_5H_4COMe$	—4,71	[215]		—2,78	[215]
			PhCOMe	—6,15	[361]
			Ph_2CO	—6,16	[361]

лекулу второй ферроценовой группы приводит к небольшому увеличению основности, что объясняется эффектом «насыщения», а введение фенильной группы приводит даже к некоторому уменьшению величины pK_a.

Для гетероаннулярных замещенных кетонов наблюдается линейная зависимость между значениями pK_a и константами $\sigma_м$ Гаммета с высоким коэффициентом корреляции (r=0,9986) [215]. Значения величин коэффициента корреляции r для σ_i и σ_p менее удовлетворительны (0,98 и 0,94), что свидетельствует о передаче полярного эффекта в основном по индуктивному механизму. Величина pK_a 1,1′-(α-оксотриметилен)ферроцена близка к pK_a FcCOMe и меньше, чем для $EtC_5H_4FeC_5H_4COMe$, что объясняется выведением из плоскости кольца протонированной карбонильной группы и вследствие этого уменьшением стабилизации карбокатиона.

Сравнение величин pK_{R^+} для ферроценилкарбинолов и pK_a для ферроценилкетонов показывает, что корреляция в отношении влияния одинаковых заместителей на основность карбинолов и кетонов отсутствует [248]. Это может быть связано с существенно различной структурой ионизированных форм обоих рядов соединений. В частности, это является свидетельством того, что α-углерод в ряду карбинолов имеет более карбокатионный характер, чем в ряду кетонов.

Величины pK_a являются истинными термодинамическими константами равновесия протонирования кетонов, и отношение $[BH^+]/[B]$ ($[B]$ и $[BH^+]$ — концентрации основания кетона и его протонированной формы) почти не зависит от среды. Поэтому ацилферроцены могут быть использованы в качестве кислотно-основных индикаторов для построения шкалы кислотности Гаммета H_0 [215]. Для этой цели могут быть использованы и ферроценилкарбинолы, так как для них величина $d(\lg Q)/d$ (% H_2SO_4), где $Q=[R^+]/[ROH]$, постоянна в области концентрации кислоты, в которой определяются значения pK_{R^+} [248]. Однако сравнение кетонов и карбинолов показывает, что кетоны являются более приемлемыми в качестве индикаторов [248]. Это может быть обусловлено различием в коэффициентах активности карбокатионов и протонированных кетонов.

Проведено калориметрическое изучение стабильности некоторых α-ферроценильных катионов и протонированных кетонов в серной кислоте [362]. Теплоты образования катионов и теплоты протонирования ацилферроценов определялись как разность между теплотами образования карбинолов (или кетонов) в 96,1%-ной серной кислоте и в четыреххлористом углероде. Полученные значения приведены в табл. 9. Результаты свидетельствуют о том, что теплоты образования карбениевых ионов являются гораздо менее чув-

Таблица 9. Относительные теплоты образования ΔH_{R^+} ферроценилкарбениевых катионов и протонированных кетонов и некоторых родственных соединений бензольного ряда в 96,1%-ной серной кислоте [362]

Источник катиона	ΔH_{R^+}, *ккал/моль*	Источник катиона	ΔH_{R^+}, *ккал/моль*
$FcCH_2OH$	—29,6±0,5	FcCHO	—15,8±0,6
FcCHMeOH	—28,6±0,1	FcCOMe	—15,4±0,6
FcCHPhOH	—29,5±0,6	FcCOPh	—13,0±0,3
$FcCH(OH)C_6H_4Me$-*p*	—28,0±0,7	PhCHO	—9,24±0,23
$FcCPh_2OH$	—30,0±1,0	PhCOMe	—12,8±0,2
Fc_2CHOH	—51,7±1,6	Ph_2CO	—10,9±0,3
Ph_2CHOH	—20,5±1,2		
$PhCH(OH)C_6H_4Me$-*p*	—18,2±0,7		
Ph_3COH	—22,3±1,1		

ствительными характеристиками влияния заместителя на стабильность катиона, чем величины pK_{R^+} карбинолов и pK_a кетонов. Замещение водородов в α-карбениевых ионах на фенильные группы не оказывает стабилизирующего эффекта, метильный заместитель слегка дестабилизирует катион (в противоположность данным, полученным из величин pK_{R^+}). В то же время вторая ферроценильная группа повышает стабильность катиона на 22 *ккал/моль*. Одна ферроценильная группа стабилизирует катион на 7,3 *ккал/моль* больше, чем три фенильные группы. Ферроценильная группа гораздо меньше влияет на теплоты протонирования кетонов, чем на теплоты образования катионов из карбинолов.

в. Конфигурационная стабильность

Стереохимия нуклеофильного замещения у хирального атома углерода в α-замещенных алкилферроценах, протекающего по механизму S_N1, свидетельствует о высокой степени конфигурационной устойчивости промежуточного α-ферроценилкарбениевого иона [146, 149, 150, 181, 182, 342, 363—365а] (см., например, циклы превращений на с. 269).

При генерировании катионов из мостиковых карбинолов LXVIII (действием $AlCl_3$ или CF_3COOH) и последующем гидролизе получают спирты, диастереомерные исходным, т. е. реакции протекают с полным обращением конфигурации [365].

OH
—C—R
Fe >CH_2
—C—R
R

LXVIII R = Me, Ph.

Оптически активный карбинол (+)-FcCH(OH)Ph при действии HBF_4 в эфире образует с высоким оптическим выходом соль $[(-)\text{-FcC}^+\text{HPh}]BF_4^-$, которая выделена в твердом виде и является хиральным источником для синтеза многих оптически активных соединений с высокими оптическими выходами [148].

Оптическая активность карбениевых ионов в растворах медленно понижается, что связано с постепенной рацемизацией в результате вращения вокруг связи между экзоциклическим атомом углерода и циклопентадиенильным кольцом. Рацемизация является процессом первого порядка. На основании измерения скорости рацемизации катионов (+)-Fc—C^+HMe и (—)-Fc—C^+HMe в трифторуксусной кислоте определены термодинамические параметры процесса, характеризующие свободную энергию барьера вращения вокруг связи $C—C_{Cp}$ [329].

Эти данные могут быть получены также на основании изучения спектров ПМР хиральных катионов. При растворении в кислотах двух диастереомерных спиртов образуются два диастереомерных катиона, имеющих различные спектры ПМР. Спектры изменяются со временем, что свидетельствует о превращении одного изомера в другой до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Опыты в CF_3COOD показали, что не происходит H/D-обмена протонов в заместителе, связанном с положительно заряженным атомом углерода, т. е. изомеризация является результатом вращения вокруг C—C-связи, а не быстрого депротонирования катиона в винильное производное и столь же быстрого протонирования с образованием нового катиона [359]. Соотношение обоих изомерных катионов в положении равновесия, определяемое из спектров ПМР, зависит от их структуры и характеризует относительную термодинамическую стабильность каждого изомера.

Была измерена скорость и вычислены термодинамические параметры превращений в приведенных ниже системах: LXIX—LXX, LXXI—LXXII

и LXXIII—LXXIV [329, 359, 366]. Полученные термодинамические данные приведены в табл. 10.

LXIX ⇄ LXX

LXXI ⇄ LXXII

LXXIII ⇄ LXXIV

В равновесии LXIX ⇄ LXX изомер LXX более стабилен и присутствует в смеси в количестве >97% (ΔG° > 8,6 *кДж/моль*); катионы LXXI и LXXII имеют примерно одинаковую стабильность; изомер LXXIV преобладает в смеси с LXXIII (>90%) ($\Delta G^\circ \approx$ 5,9 *кДж/моль*). Свободная энергия для барьера вращения $\Delta G^{\neq}$ в катионе Fc_2C^+H — 46,44 *кДж/моль*, в Fc_2C^+Ph — 53,14 *кДж/моль* [140].

Изучено также свободное вращение и превращения катионов в термодинамически более стабильные конфигурации в системах, в которых карбениевый углерод включен в цикл, связанный с ферроценильной группой (LXXVI—LXXVII, LXXVIII—LXXX), или в ферроценофановый мостик (LXXXII—LXXXIII) [359]:

LXXV → LXXVI ⇄ LXXVII

LXXVIII → LXXIX ⇄ LXXX

LXXXI → LXXXII ⇄ LXXXIII

В данных примерах кинетические измерения процессов изомеризации с помощью спектров ПМР не были проведены, но было показано, что менее напряженный изомер LXXVII преобладает в смеси (>95%), хотя был получен из карбинола LXXVI. Карбинол LXXVIII образует равновесную

Таблица 10. Термодинамические параметры изомеризации некоторых ферроценилкарбениевых ионов

Равновесие	*E*, *кДж/моль*	$\Delta H^{\neq}$, *кДж/моль*	$\Delta S^{\neq}$, *кДж/моль*
LXIX ⇄ LXX	88,7±2,0	86,2±2,0 (81,5)	—14,7±1,5 (—22,2)
LXXI ⇄ LXXII	84,0±2,0	81,5±2,0	—22,2±1,5
LXXIII ⇄ LXXIV	69,4±2,0	66,9±2,0	—17,7±1,5

Примечание. Термодинамические параметры (E, $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$) определены из спектров ПМР [359, 366]. Величины $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$, приведенные в скобках, получены из данных по скорости рацемизации оптически активных катионов [329].

смесь катионов LXXIX и LXXX, присутствующих в одинаковых количествах.

Аналогичное поведение наблюдается для карбинолов FcC(OH)PhCHMePh. Изомеризация катиона LXXXII в LXXXIII протекает более чем на 97%.

Ограниченное вращение циклопентадиенильных лигандов наблюдается в некоторых полиалкилзамещенных ферроценилкарбениевых ионах [359]. Например, в спектре ПМР $Me_3CC_5H_4FeC_5H_4C^+Me_2$ существует свободное вращение вокруг оси металл—лиганд, приводящее к эквивалентности четырех протонов $C_5H_4CMe_3$-кольца. В то же время в спектре $MeC_5H_4FeC_5H_4C^+Me(CMe_3)$ α- и β-протоны лиганда C_5H_4Me дают два хорошо разделенных мультиплета, что указывает на затруднение вращения в результате стерического отталкивания между метильной группой в C_5H_4Me и *трет*-бутильной группой. В случае планарности фульвенового лиганда в ферроценилалкильных катионах различия в барьерах вращения лигандов в обоих катионах не были бы такими высокими, как наблюдаются.

Конфигурационная стабильность вторичных ферроценилкарбениевых ионов по сравнению с третичными значительно выше [359, 365].

Оптически активный катион, полученный из (—)-[3]ферроценофан-1-ола, является очень стабильным — величина оптического вращения его раствора не меняется при хранении в CF_3COOH в течение 24 час. при 20 °C [366а].

Конфигурационно жесткими в растворах разбавленных кислот являются катионы, имеющие в другом Cp-кольце заместители с оксигруппами, например $HOMeCHC_5H_4FeC_5H_4C^+HMe$ [247]. Это объясняется наличием внутримолекулярной водородной связи между заместителями двух колец. Наличие этой связи приводит к заторможенности вращения циклопентадиенильных колец. При повышении концентрации кислоты водородные связи разрушаются.

Д. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА α-ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

а. Рентгеноструктурный анализ солей ферроценилкарбения

Структуры двух солей ферроценилкарбения были изучены методом рентгеноструктурного анализа: тетрафторборатов дифферoценилкарбения [367] и ферроценилдифенилциклопропения [256].

В структуре $Fc_2C^+HBF_4^-$ экзоциклический карбениевый атом углерода не располагается в плоскости связанных с ним колец: он наклонен на 19,9° к одному атому железа и отклонен на 17,7° от другого атома железа. Эти величины не свидетельствуют о прямом взаимодействии железо—карбениевый атом углерода. Валентный угол у карбениевого атома углерода (131°) больше идеальной величины для углерода в sp^2-гибридизации. Циклопентадиенильные кольца плоские [367]. Рентгеноэлектронные спектры катиона

свидетельствуют об одинаковой плотности заряда на обоих атомах железа [367, 368].

Катион ферроценилдифенилциклопропения имеет конформацию пропеллера. Основные детали структуры согласуются с результатами расчета структуры ферроценилкарбениевых ионов расширенным методом Хюккеля [367] и указывают на перекрывание d-орбиталей железа с вакантными орбиталями циклопропения: трехчленное кольцо отогнуто к ферроценильной группе, углерод—углеродная связь между циклопентадиенильным и циклопропенильным кольцами несколько удлиненная (1,445 Å), связь железа с ключевым атомом циклопентадиенильного кольца (связанного с заместителем) несколько укорочена (до 1,99 Å), в то время как длина остальных связей Fe—C составляет 2,02—2,10 Å [256].

б. Спектры Мёссбауэра

Изомерный сдвиг в спектрах Мёссбауэра катионов α-металлоценилкарбения, отражающий относительную плотность s-электронов у атома железа, имеет величину, близкую к незаряженным производным ферроцена [351, 368, 369]: 0,57 для $FcCH_2^+$ и 0,56 для $FcCH_2OH$. Эти данные свидетельствуют о том, что положительные заряды на атомах железа в карбениевых ионах и в ферроцене близки. Величина изомерного сдвига в спектрах ЯГР мало зависит от природы заместителя в ферроценовом ядре [370], т. е. в ферроценилкарбениевых ионах реализуется структура ферроцена, а не ферроцения. Этот же вывод был сделан на основании анализа величин квадрупольного расщепления [371].

Электрофильные заместители R в FcR несколько уменьшают величину квадрупольного расщепления в спектрах ЯГР [372], поэтому модель карбениевого иона, в которой положительный заряд находится на экзоциклическом углеродном атоме, должна предполагать понижение величины расщепления при переходе от карбинола к катиону. Однако по данным спектров ЯГР катион имеет очень высокую величину квадрупольного расщепления (2,29) по сравнению с ферроценилкарбинолом (1,99) [369]. Наблюдаемая величина квадрупольного расщепления отражает значительную перестройку структуры Ср-лиганда, который связан с карбениевым атомом углерода, по сравнению с исходными карбинолами, поскольку градиент электрического поля на железе более чувствителен к изменениям в π-лиганде, чем в σ-заместителях, связанных с этим лигандом [369].

в. Спектры ЯМР

Растворение карбинолов или олефинов в кислотах, приводящее к образованию ионов карбения, сопровождается значительными изменениями в спектрах ЯМР. Изучение спектров является удобным и информативным методом исследования различных превращений, характерных для α-ферроценилкарбениевых ионов, — перегруппировок, фрагментаций, H/D-обмена, измерения барьера вращения и т. д., как это уже было изложено в соответствующих разделах.

Широко используются спектры ЯМР для выбора и обсуждения структур ионов карбения. В работах [183, 223, 243, 248, 330, 349—351, 359, 364, 367, 373—390а] для этих целей изучались спектры ПМР, в работах [203, 302, 330, 375, 380—387, 391] — спектры ЯМР ^{13}C, а в работе [391а] — спектры ^{57}Fe ЯМР.

Спектры ПМР α-ферроценилкарбениевых ионов имеют следующие основные особенности.

При переходе от карбинолов к ионам карбения исчезает сигнал протона OH-группы, широкий сигнал в области 5,5—6,1 м. д. для всех протонов циклопентадиенильных колец расщепляется на сигналы 2,5- и 3,4-протонов

замещенного циклопентадиенильного кольца и сигнал незамещенного кольца; все сигналы, как правило, сдвигаются в область более низких полей, что свидетельствует об уменьшении экранирования протонов катиона по сравнению с исходным незаряженным соединением.

В спектре FcC^+H_2 имеются сигналы четырех типов протонов — α-H (H_2, H_5), β-H (H_3, H_4), Cp—H и от CH_2-группы [376].

Для катионов $FcC^+RR'(R \neq R')$ с различными заместителями у экзоуглеродного атома вследствие хиральности этих соединений протоны 2,5- и 3,4-положений замещенного циклопентадиенильного кольца диастереотопны и в спектрах ПМР наблюдается иногда четыре отдельных сигнала от четырех протонов [330, 374]. Аналогично диастереотопны протоны H_A и H_B β-углеродного атома заместителя в катионах $FcC^+R—CH_AH_B—COOR'$ [242], для которых наблюдается квадруплет AB [330, 342]. В спектрах катионов, имеющих акцепторные заместители во втором кольце, $RC_5H_4FeC_5H_4C^+HMe$ (R=COOMe, CN) неэквивалентны все 8 кольцевых протонов [374].

Наиболее характерной особенностью спектров ПМР является относительное деэкранирование более удаленных от карбениевого центра β-протонов кольца (H_3 и H_4) по сравнению с α-протонами (H_2 и H_5) [183, 243, 248, 350, 373, 377]. Сигналы β-протонов расположены на 1—1,5 м. д. в более слабом поле, чем сигналы α-протонов. В противоположность этому в спектрах ПМР производных ферроцена с электроноакцепторными заместителями наблюдается обратная картина — сигналы α-протонов по отношению к заместителю находятся в более слабых полях, чем сигналы β-протонов [388—392].

Замена алкильного заместителя R у карбениевого углерода иона FcC^+HR на заместитель с большей донорной силой ведет к понижению разницы в химических сдвигах между протонами H_2, H_5 и H_3, H_4 [243, 350]. В конечном счете это приводит к тому, что вторичные катионы имеют четыре сигнала от замещенного кольца, а третичные — два [243].

Протон у карбениевого атома углерода иона FcC^+HR деэкранирован в очень сильной степени (~3 м. д.) [248].

Параметры химических сдвигов кольцевых протонов и протонов заместителей в мостиковых (LXXXIV) (n=3, 4) и немостиковых (LXXXV) катионах близки [377], что свидетельствует о близости структур обоих типов соединений.

LXXXIV LXXXV

Спектры ПМР дикатиона $Me_2C^+C_5H_4FeC_5H_4C^+Me_2$ обнаруживают три типа протонов — два от кольцевых протонов (—6,59 и 7,25 м. д.) и один от метильной группы (—3,2 м. д.) [250, 390а].

Основные особенности спектров ПМР ферроценилкарбениевых ионов характерны также для спектров ЯМР ^{13}C. Все сигналы ядер углерода при

переходе от карбинолов к катионам сдвигаются в более слабые поля [381 387]. Величина констант спин-спинового взаимодействия ^1J(CH) значительнс выше, чем в нейтральных ферроценах. При наличии разных заместителей у карбениевого атома углерода FcC^+RR' ($R \neq R'$) наблюдается диастереотоп ность четырех атомов углерода циклопентадиенильного кольца, связанногс с C^+RR'-группой [242, 302, 330, 381, 387]. Деэкранирование более удален ных от положительного центра ядер C_3 и C_4 происходит в большей степени чем ядер C_2 и C_5 [381, 384]. Для незаряженных производных ферроцена в отличие от спектров ПМР, β-углеродные атомы (C_3 и C_4) оказываютс более восприимчивыми к акцепторному влиянию заместителей (CHO CH=CHCN), чем α-углеродные атомы кольца (C_2 и C_5) [381, 385]. Электронодо норные заместители увеличивают электронную плотность на углеродах С и C_4 и уменьшают на C_2 и C_5, что согласуется со спектрами ПМР.

В ферроценовом ряду карбокатионные центры C^+ значительно экрани рованы в отличие от деэкранирования, наблюдаемого в случае обычны ионов карбения [386]. Замена водородов у карбениевого атома углерод на алкильные заместители приводит к деэкранированию катионного центра которое растет с ростом цепи алкильного заместителя. Атомы C_3 и C_4 в ка тионе FcC^+RR' ($R=R'=H$) более деэкранированы, чем катионный центр если R и R'=Me или Et, то деэкранирование атомов C_3 и C_4 уменьшаетс и они могут стать менее деэкранированными, чем карбокатионный цент [386]. В целом узкий диапазон химических сдвигов $C_{2,5}$-, $C_{3,4}$- и $C_{1',5'}$ карбениевых ионов свидетельствует о том, что распределение положитель ного заряда по этим девяти атомам углерода относительно нечувствительн к природе заместителя у карбениевого углеродного атома [381, 387]. Диа пазон изменения химических сдвигов ключевого углерода C_1 гораздо шире чем для других атомов замещенного циклопентадиенильного кольца, и из менения эти противоположны изменениям у соседнего C^+-атома [381, 387] Изменения химических сдвигов на карбениевом атоме углерода C^+ проис ходят в очень широких пределах — от 28,1 до 120,3 м. д. (гораздо больше чем при аналогичных структурных изменениях в незакомплексованны фульвенах), и концентрация положительного заряда на этом атоме углерод увеличивается при переходе от первичных FcC^+H_2 катионов к вторичны FcC^+HR и третичным FcC^+RR' [381, 387]. Подобный процесс являетс следствием того, что взаимодействие между карбениевым центром и ферро ценильной группой более интенсивно в первичных катионах, чем во вто ричных и третичных [359, 381, 386].

Измерение констант спин-спинового взаимодействия $^1J(^{57}Fe—^{13}C)$ катио нов, обогащенных ^{57}Fe, обнаружило расщепление всех сигналов циклопен тадиенильных колец на ^{57}Fe. Для экзоциклического атома углерода тако расщепление не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии взаимо действия карбениевого атома углерода с железом [383, 392а].

В работе [375] для карбениевого атома углерода были получены необыч ные результаты при анализе спектров ЯМР ^{13}C катиона FcC^+HCHMe_2. Хи мический сдвиг карбениевого атома (59,9) находится в области, далекой о области карбениевого углерода, что свидетельствует об отсутствии на не положительного заряда, который должен быть, таким образом, распреде.е по циклопентадиенильному кольцу, поскольку атом железа в катионе п данным спектров ЯГР не несет избыточного положительного заряда п сравнению с ферроценом.

Е. СТРУКТУРА α-ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

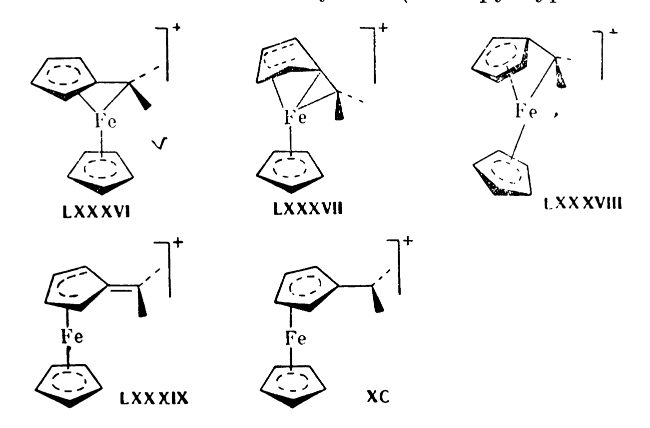
Химические и физико-химические характеристики ионов ферроценил карбения, высокая степень устойчивости, значительно отличающие их о органических катионов, позволяют предполагать, что α-ферроценилкарбе ниевые ионы нельзя рассматривать как обычные замещенные метильные ка

тионы. Стабилизация положительного заряда может протекать по такому механизму, который приведет к полной перестройке всей молекулы. Для обсуждения структуры ферроценилкарбениевых ионов привлекались изложенные выше данные по кинетике и стереохимии сольволитических реакций, термодинамической и конформационной стабильности, спектрам ЯМР и ЯГР, рентгеноструктурному анализу. В работах обзорного характера [392, 393—395] приведен ряд обобщающих данных по структурам и предполагаемому механизму стабилизации ферроценилкарбениевых ионов.

Некоторые общие вопросы, касающиеся структуры ферроценилметильных катионов, принимаются подавляющим большинством авторов. Во-первых, на устойчивость катионов большое влияние оказывает атом железа ферроценильной группы. Во-вторых, почти во всех работах принимается, что положительный заряд делокализован по всей молекуле катиона, включая заместители у карбениевого атома углерода [245, 362, 380, 381, 384, 386, 387]. Об этом говорят данные спектров ЯМР ^{13}C и ^{1}H, результаты определения теплот образования и величин pK_{R^+} карбениевых ионов. Распределение положительного заряда по структуре осуществляется следующим образом: половина заряда находится на атоме железа, вторая половина распределена на одиннадцати атомах углерода в FcC^+H_2, причем величина положительного заряда увеличивается в ряду: $C_{3,4}(+0{,}022) < C_{2,5}(+0{,}033) < C_{Cp}(+0{,}052) < C_\alpha(+0{,}065)$. Эти данные получены расчетным путем по расширенному методу Хюккеля [396] и подтверждены данными спектров ЯМР ^{13}C [381] и сравнением величины pK_{R^+} [245]. В целом ряде работ отмечается sp^2-характер карбениевого атома углерода [375, 381, 383, 384, 387, 392], хотя величина барьера вращения (до 100 *кДж/моль*) свидетельствует против значительного двоесвязанного характера связи C_1—C_α [359].

В принципе существует две возможности для атома металла оказывать свое воздействие на положительный центр: 1) непосредственное взаимодействие *d*-орбиталей атома железа с вакантными *p*-орбиталями карбениевого центра; 2) рассмотрение циклопентадиенильного кольца и связанного с ним α-углеродного карбениевого атома как пентафульвеновой структуры, которая в ферроценилкарбениевом ионе закомплексована атомом железа [295].

Прямое взаимодействие атома металла и карбениевого центра может осуществляться несколькими путями (см. структуры LXXXVI—XC).



Согласно концепции, выдвинутой в работах [342, 345] и развитой позднее в работе [351], оптимальным взаимодействием металла и лиганда, приводящим к наибольшему выигрышу свободной энергии катиона, будет такое, при котором атом металла вместе со свободным циклопентадиенильным кольцом сдвинут относительно центра второго кольца в сторону экзоциклического атома углерода (структура LXXXVI), причем величина сдвига

должна контролироваться электронной природой заместителя, связанного с C_α.

Другой вариант взаимодействия Fe—C_α предполагает некопланарность фульвенового лиганда, причем в одном случае атом C_1 кольца вместе с C_α отклоняется от плоскости циклопентадиенильного кольца в сторону атома железа [393, 395] (структура LXXXVII), в другом случае предполагается наклон кольца (или колец) [396, 397] по аналогии со строением протонированных металлоценов [398], причем фульвеновый лиганд искажается таким образом, что связь C_1—C_α отгибается в сторону атома железа на 40° (структура LXXXVIII). Как показали расчеты, подобное искажение не вызывает значительного изменения в интеграле перекрывания гибридизованных $3dz^2$-орбиталей железа с π^*-орбиталями кольца.

В противоположность теории прямого взаимодействия металла с карбениевым центром в работе [399] была предложена структура LXXXIX, в которой с металлом связаны только четыре атома углерода фульвенового лиганда; позднее эта структура была отвергнута самим автором [400] и в ряде других работ [245, 359]. Наконец, предполагают, что стабилизация карбениевого центра протекает по механизму σ—π-сопряжения — так называемая «вертикальная стабилизация», при которой в группе, оказывающей стабилизирующий эффект, не происходит никаких существенных изменений в длинах связей и валентных углах [401, 402]. Согласно этим представлениям система α-ферроценилкарбениевого иона представляет резонансный гибрид двух канонических структур LXXXIX и XC [402, 403], из которых структура XC представляется более вероятной.

В пользу каждой из рассмотренных структур приводился целый ряд факторов. Структура LXXXVI была предложена для объяснения результатов кинетики сольволитических реакций [342, 345], данных спектров ПМР, касающихся большего деэкранирования атомов C_3 и C_4 Cp-кольца по сравнению с атомами C_2 и C_5 [350], а также спектров ЯГР для объяснения величины квадрупольного расщепления [351, 369]. Эта структура не соответствует некоторым данным ПМР, согласно которым не обнаруживается существенных различий в гомо- и гетероаннулярных мостиковых (XCI и XCII) и немостиковых (XCIII) катионах [364, 377, 379]. Кроме того, результаты определения барьеров вращения во вторичных и третичных карбениевых ионах [359] и величин pK_{R^+} [245] не дают никаких доказательств подобного искажения структуры.

Fc XCI

$\overset{+}{C}R_2$ Fe $(CH_2)_n$ XCII

R'—…—$\overset{+}{C}$… Fe R''—… XCIII

Расчет молекулы карбениевого иона расширенным методом Хюккеля показал, что минимуму энергии будет соответствовать структура LXXXVIII [396], в которой катион обладает синглетным основным состоянием. Доводами в пользу сруктур LXXXVII и LXXXVIII с искаженным фульвеновым лигандом являются следующие данные: спектры ПМР отдельных мостиковых катионов, свидетельствующие о напряженности структуры и некотором отклонении колец от параллельности [364, 377, 378][4]; увеличение положи-

[4] В противоположность этим выводам, в работе [373] на основании анализа результатов спектров ПМР ионов карбения с алкильными, арильными, циклопропильными и мостиковыми заместителями выдвигается модель ферроценилкарбениевого иона с копланарным расположением sp^2-орбитали карбениевого центра и плоскости циклопентадиенильного кольца.

тельного заряда на C^+, проявляемое в увеличении химических сдвигов C^+ в спектрах ЯМР ^{13}C, с возрастанием размера заместителя у этого атома углерода [304, 381, 384]; зависимость увеличения барьера вращения обоих лигандов от размера заместителя R в FcC^+HR [359, 378]; связанное с этим увеличение скорости перегруппировки третичных ионов FcC^+RCMe_3 во вторичные FcC^+MeCMe_2R с увеличением размера заместителя R [304]; ограничение вращения циклопентадиенильных лигандов и появление конформационной заторможенности в некоторых немостиковых структурах [359]; рентгеноструктурный анализ солей диферроценилметила Fc_2C^+H [367] и ферроценилдифенилциклопропения [256]. В структуре комплекса (α,α-дифенилфульвен)хром трикарбонила обнаружены аналогичные искажения фульвенового лиганда [404]. Следствием этого искажения является потеря симметрии электронного распределения вокруг атома железа, которое имеется в ферроцене, что ведет к различному анизотропному влиянию железа на положения 2,5 и 3,4 кольца. В соответствии с результатами ЯМР ^1H и ^{13}C атомы C_2 и C_5, которые локализованы ближе к наклонной оси анизотропного цилиндра, испытывают большее экранирующее влияние, чем C_3 и C_4 [381].

В работе [245] на основании анализа многочисленных данных по свойствам карбениевых ионов в растворе структура LXXXVIII принята как наиболее вероятная.

Подтверждения гипотезы о существовании прямого взаимодействия Fe—C^+ получены при изучении механизма стереоселективных реакций протонирования—депротонирования с участием α-ферроценилкарбениевых ионов [330]. Величина изотопного эффекта депротонирования ионов карбения более соответствует величинам изотопных эффектов при бимолекулярном элиминировании (т. е. с прямым нуклеофильным участием несвязывающих электронов атома железа), чем при мономолекулярном элиминировании. В то же время данные по определению барьеров вращения свидетельствуют о том, что в переходном состоянии при вращении вокруг связи кольцо—карбениевый атом углерода геометрия молекулы требует отсутствия связи Fe—C^+ или эта связь должна быть очень слаба [359]. Отсутствие расщепления сигнала C^+ в спектрах ЯМР ^{13}C в результате спин-спинового взаимодействия с атомом ^{57}Fe также свидетельствует об отсутствии связи Fe—C^+ [383, 392].

Концепция о σ—π-делокализации положительного заряда в соответствии со структурой (XC), об отсутствии прямого взаимодействия Fe—C^+ и искажения лиганда была выдвинута на основании изучения кинетики сольволитических процессов [348], определения и корреляции констант ферроценильной группы как заместителя из различных процессов [403], корреляции скоростей сольволиза хлоридов FcCHClMe с частотами поглощения карбонильных групп кетонов FcCOMe [403]. В работе [402] рассматриваются некоторые химические свойства ферроценилкарбениевых ионов с точки зрения делокализации по механизму σ—π-сопряжения или «вертикальной стабилизации» [401], при которой соседняя группа оказывает стабилизирующий эффект без искажения своей геометрии и изменения своего положения относительно положительного центра. Доводами в пользу такой делокализации в молекуле ферроцена служат: 1) стереохимия сольволиза ацетатов 1,2-(α-окситетраметилен)ферроцена [342, 344]; 2) необычно высокая скорость S_N2-реакции этанолиза хлорметилферроцена [3]; 3) аддитивность действия двух стабилизирующих групп: диферроценилкетон протонируется гораздо легче ацетилферроцена.

Следует отметить, однако, что изучение сольволитических реакций производных ферроценового ряда не дает возможности однозначно установить механизм стабилизации карбокатионного центра: одни и те же эффекты разные авторы объясняют на основании противоположных механизмов (ср., например, данные работ [342, 344] и [3, 348, 403]). Кроме того, как было

указано выше, кинетические данные можно использовать для оценки термодинамической стабильности и структуры переходного состояния только внутри серии структурноподобных реакций.

Строение катиона XC было предложено как наиболее вероятное для дикатиона $Me_2C^+C_5H_4FeC_5H_4C^+Me_2$ [250]. Кроме того, спектры протонированных кетонов ферроценового ряда обнуруживают большое сходство со спектрами соответствующих ферроценилкарбениевых ионов [217—219]. Это свидетельствует о значительном вкладе оксикарбониевой формы («иона карбоксония») в резонансный гибрид протонированного кетона. Некоторые исследователи полагают [218], что такое сходство ПМР спектров свидетельствует о стабилизации α-ферроценилкарбениевых ионов по механизму σ—π-сопряжения, поскольку в оксикарбониевом ионе участие электронов железа не может быть значительным при наличии группы OH, обладающей сильным резонансным электронодонорным эффектом. Нельзя, однако, исключить того, что стабилизация протонированных кетонов и ферроценилкарбениевых ионов осуществляется по различным механизмам.

Таким образом, большое количество данных в настоящее время свидетельствует в пользу механизма стабилизации ферроценилкарбениевых ионов, включающего большее или меньшее участие атома металла, причем наиболее приемлемыми для карбениевых ионов следует считать структуры, отражающие взаимодействие карбениевого центра как с π-электронами кольца, так и с *d*-электронами атома железа.

Следует отметить также, что наличие большого количества данных, позволяющих принимать и объяснять существование противоположных структур, предполагает, что различие в энергиях этих структур будет невелико и это даст возможность катиону в зависимости от условий проявлять дуализм в химическом поведении, в частности, с одной стороны, претерпевать распад до фульвенов и образовывать диамагнитные соли, а с другой — вступать в многочисленные реакции в виде катион-радикала. Такое поведение является отражением необычности структуры и высокой устойчивости катиона.

VI. СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА С ДРУГИМИ α-КАТИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ

При взаимодействии ферроценилмагнийбромида с нитрозопроизводным *трет*-бутила получают устойчивый ферроценильный радикал *трет*-бутилферроценилнитроксид, $FcN(\dot{O})CMe_3$ (XCIV), который в твердом состоянии не разлагается в течение месяца [405]. Стабильность радикала может быть связана с сильной делокализацией неспаренного электрона по типу α-ферроценилкарбениевых ионов.

$$FcMgBr + Me_3C{-}NO \longrightarrow Fc{-}N(O^{\cdot}){-}CMe_3. \quad \text{XCIV}$$

По такому типу, вероятно, осуществляется стабилизация ферроценовым ядром α-катионных центров на фосфоре в солях четвертичного фосфония [406] и на золоте в трехцентровых комплексах аурония (см. гл. 14).

В гл. 15 обсужден вопрос о стабилизации катионного центра на атоме кремния, связанного с Cp-кольцом ферроцена, катиона силикония, являющегося структурным аналогом иона карбения. Результат изучения стереохимии замещения у хирального атома кремния свидетельствует об отсутствии сильного стабилизирующего эффекта ферроценильного ядра в ряду кремнийорганических соединений.

VII. КАРБЕНЫ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Карбеновые производные ферроцена целесообразно рассматривать вместе с α-ферроценилкарбениевыми ионами, поскольку есть основания предполагать, что механизм стабилизации, действующий в катионах, справедлив также и для карбенов.

По аналогии с депротонированием устойчивых солей карбения до карбенов под действием оснований было изучено взаимодействие борфторидов ферроценилкарбения с третичными аминами. При действии этилди(изопропил)амина на борфторид ферроценилтропилия происходит сужение цикла и образование производных фенилферроцена [407]. Исследования показали, что на промежуточной стадии реакций осуществляется генерирование карбена:

$$\text{Fc}-\text{C}_7\text{H}_6^{+} + \text{EtN}(i\text{-Pr})_2 \longrightarrow \left[\text{Fc}-\ddot{\text{C}}_7\text{H}_6 \longleftrightarrow \text{Fc}-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{C}}\text{H}\right] \xrightarrow{[O]}$$

$$\longrightarrow \text{Fc}-\text{Ph} + \text{Fc}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}.$$

Однако результаты реакции между борфторидами фенилферроценилкарбения и диферроценилкарбения и третичными аминами [325] свидетельствуют о том, что амины действуют по отношению к катионам как доноры электронов, образуя продукты радикального характера (в первую очередь соединения 1,2-диферроценилэтана). Использование α-дейтерированной соли $FcC^{+}DPh$ показало, что весь дейтерий, присутствующий в карбениевом ионе, возвращается с производными ферроцена и полностью отсутствует в образующихся солях аммония. Следовательно, депротонирование α-ферроценилкарбениевых ионов под действием третичных аминов не происходит. По-видимому, сведения в более ранней работе [407] о количественном переходе дейтерия к амину в этой реакции следует считать ошибочными.

Карбены в триплетном состоянии $Fc\ddot{C}R$ могут генерироваться in situ при термическом распаде в пиридине при 80° С натриевых солей тозилгидразона ацилферроценов, получаемых непосредственно в реакционной массе взаимодействием NaH и тозилгидразонов $FcCR{=}NNHTs$ [13, 408, 409], а также при термическом разложении в бензоле или циклогексене при 80 °С гидразона ацетилферроцена в присутствии избытка HgO/KOH [408]. При распаде образуется сложная смесь продуктов, свидетельствующая о промежуточном образовании карбена.

Отрывая протон или галоген от растворителя, триплетный карбен превращается в радикал, и в реакционной смеси обнаружены продукты превращения радикалов. С высокореакционными улавливателями карбенов — винилферроценом и 1,1-дифенилэтиленом — получены циклопропановые производные. Однако с циклогексеном ферроценилкарбен не реагирует.

Среди других карбенов карбены ферроценового ряда показывают самую низкую реакционную способность по отношению к олефинам [409]. Это связано со стерическими препятствиями, вызываемыми ферроценильным заместителем.

VIII. β-ЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИЛФЕРРОЦЕНЫ

В данном разделе рассматриваются соединения общей формулы $FcCH_2CHRX$, где X — функциональная группа. Главным образом здесь изложены такие свойства этих соединений, которые являются общими со свойствами ферроценилметильного ряда, что позволяет сравнить влияние

21 Заказ № 2079

ферроценильной группы, находящейся в α- и в β-положении к катионному центру. Поэтому основное внимание будет уделено соединениям, где X в $FcCH_2CHRX$ — амино-, или оксигруппа, или галоген, и тем их реакциям, которые протекают с промежуточным образованием карбокатионного центра.

β-Диметиламиноэтилферроцен, $FcCH_2CH_2NMe_2$, и другие соединения гомологического ряда $FcCH_2CHRNMe_2$ получаются в результате перегруппировки Стивенса четвертичных солей α-диметиламиноалкилферроцена под действием нуклеофильных агентов — амида калия в жидком аммиаке, бутиллития, хлористого бензилмагния (см. раздел II) [44, 89, 206] [5]:

$$FcCH_2N^+Me_2(CH_2R)X^- \longrightarrow FcCH_2CHRNMe_2.$$

Описано несколько методов синтеза N,N-диметил-β-ферроценилэтиламина.

1) Взаимодействие FcLi и диметил-(2-хлорэтил)амина [410], выход продукта не превышает 3%:

$$FcLi + ClCH_2CH_2NMe_2 \longrightarrow FcCH_2CH_2NMe_2.$$

2) Реакция ацетилферроцена с диэтиламином в присутствии серы и последующее восстановление над Ni/Ренея [87, 411]:

$$FcAc + S + Et_2NH \longrightarrow FcCH_2CSNMe_2 \xrightarrow{\text{Ni/Ренея}} FcCH_2CH_2NMe_2.$$

3) Восстановление цианометилферроцена алюмогидридом лития с последующим метилированием [87, 410, 411]; амин образуется при этом в виде четвертичной соли:

$$FcCH_2CN + LiAlH_4 \longrightarrow FcCH_2CH_2NH_2 \longrightarrow FcCH_2CH_2N^+Me_3X^-.$$

Последний метод был применен для синтеза аминов общей формулы $FcCRR'CH_2NH_2$ [318, 412]:

$$FcCRR'CN + LiAlH_4 \longrightarrow FcCRR'CH_2NH_2,$$

где R = R′ = Me, Bu, *cyclo*-Pr [412]; R = H, R′ = OMe [318].

Метилирование $FcCH_2CH_2NH_2$ протекает с трудом при длительном нагревании амина с иодистым метилом в метаноле в присутствии $NaHCO_3$; в течение 60 час. иодметилат образуется с выходом только 40% [411]. Обычный метод метилирования аминов — действие формальдегида в муравьиной кислоте — оказался в данном случае непригодным, так как при этом основным продуктом реакции является циклический амин — тетрагидропиридоферроцен [14, 88, 413] [6].

Образование этого соединения можно рассматривать как внутримолекулярное аминометилирование монометиламина $FcCH_2CH_2NHMe$, который является продуктом первой стадии метилирования. Для подтверждения этого был выполнен постадийный синтез тетрагидропиридоферроцена (XCV) [411, 413]:

$$FcCH_2CH_2NH_2 + Me_2SO_4 \longrightarrow FcCH_2CH_2NHMe,$$

$$FcCH_2CH_2NHMe + HCHO \longrightarrow (FcCH_2CH_2NMe)_2CH_2,$$

$$(FcCH_2CH_2NMe)_2CH_2 + H_3PO_4 \longrightarrow \text{XCV}$$

NMe

Fe

XCV

[5] В работе [44], в которой эта реакция впервые была описана, структура полученного соединения была предложена неверно.

[6] В работе [88], в которой эта реакция впервые была описана, структура полученного соединения была предложена неверно.

Изомерное соединение метилтетрагидропиридоферроцен (XCVI) получен циклизацией по Пиктету—Спенглеру 1-ферроценил-2-аминопропана (XCVII) (через промежуточный амин XCVIII) [15]. Циклизация протекает стереоспецифично — при использовании (+)-амина в конечном продукте сохраняется оптическая активность. Реакция является примером высокоэффективного асимметрического синтеза — образование соединений с хиральной плоскостью из соединений с хиральным центром.

(+)-$FcCH_2CH(Me)NH_2$ + 30%-ный HCHO ⟶
XCVII

⟶ (−)-$FcCH_2CH(Me)N{=}CH_2$ $\xrightarrow{HCl}$ (+)-XCVI
XCVIII

Иодметилаты циклических аминов подвергаются расщеплению по Гофману с образованием 1,2-замещенных непредельных аминов:

$N^+Me_2J^-$ —A→ CH=CHR, CH_2NMe_2, Fe ←B— Me, $N^+Me_2J^-$, Fe

A: R = H; KNH_2 [14];
B: R = Me; OH^-, 180°C, 0,05 *атм* [15].

Аналогично аминам ферроценилметильного ряда металлирование β-диметиламиноэтилферроцена бутиллитием протекает в положение 2 циклопентадиенильного кольца [414], а в присутствии избытка бутиллития получают диметаллированный продукт [415]:

Li, $CH_2CH_2NMe_2$, Fe ← $CH_2CH_2NMe_2$, Fe → Li, $CH_2CH_2NMe_2$, Fe, Li

Металлирование β-аминоэтильного производного осуществляется труднее, чем $FcCH_2NMe_2$ [415]; это связано с большей стабильностью пятичленного хелатного кольца литиевого производного XCIX по сравнению с шестичленным в соединении C.

CH_2—NMe_2, Li, Fe XCIX CH_2—CH_2, Li ← NMe_2, Fe C

Отмечено, что если свойства монолитированных аминометильных производных ферроценильного (XCIX) и бензольного (1-Li-2-$Me_2NCH_2C_6H_4$) рядов в отношении образования продуктов конденсации одинаковы, то аминоэтиль-

ные производные обоих рядов ведут себя по-разному. Для литиевого производного С по аналогии с превращениями в ряду аминометильного комплекса XCIX получена большая серия продуктов конденсации — описаны реакции с Ph_2CO, PhCN, PhNCO, PhNCS, Cl_3CCCl_3, $HgCl_2$, CH_2O, $CoCl_2$ и $B(OBu\text{-}n)_3$, а также дальнейшие превращения аминогруппы образующихся соединений [414—416]. В то же время фенильный аналог 1-Li-2-$Me_2NCH_2CH_2C_6H_4$ вступает в реакции обмена лития с трудом и выходы продуктов очень низки [414].

β-Диметиламиноалкилферроцены легко образуют четвертичные аммонийные соли, которые при действии амида натрия в жидком аммиаке [68] или амальгамы натрия [206] восстанавливаются до алкильных поизводных ферроцена (табл. 11). Описано превращение иодметилатов β-аминоалкилпроизводных в алкенилферроцены под действием нуклеофильных агентов (табл. 11).

Таблица 11. Некоторые реакции четвертичных аммонийных солей β-диметиламиноалкилферроценов

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции	Выход, %	Литература
$FcCH_2CH_2N^+Me_3J^-$	Na/NH_3	$FcCH_2CH_3$	22	[68]
	KNH_2/NH_3	$FcCH{=}CH_2$	95	[88, 89, 410]
	t-BuOK в C_6H_6	$FcCH{=}CH_2$	81	[71]
	MnO_2 в $CHCl_3$	$FcCH{=}CH_2$	20	[422]
	NaOH	$FcCH{=}CH_2$	—	[14]
$FcCH_2CH(Ph)N^+Me_3J^-$	Na/Hg	$FcCH_2CH_2Ph$	59	[206]
	NaOH	$FcCH{=}CHPh$	43	[206]
	KNH_2	$FcCH{=}CHPh$	37	[206]

Элиминирование аминогруппы при щелочном гидролизе протекает с трудом (при длительном нагревании с концентрированной щелочью) и приводит к образованию винилферроценов, а не оксипроизводных, как в ферроценилметильном ряду; больше половины исходной соли возвращается из реакции. В то же время амин $FcCH(NMe_2)CH_2Ph$, изомерный β-амину $FcCH_2CH(Ph)NMe_2$, при действии иодистого метила элиминирует аминогруппу с образованием $FcCH{=}CHPh$ [206].

Если в ряду α-ферроценилалкильных соединений основным методом введения ферроценилметильной группы являются реакции четвертичных солей аммония, то β-ферроценилалкилирование, в частности ферроценилэтилирование, осуществляют обычно с помощью галогенпроизводных и тозилата β-оксиалкилферроцена вследствие большей стабильности и доступности этих соединений.

β-Оксиэтилферроцен получают восстановлением ферроценилуксусной кислоты алюмогидридом лития (выход 86%) [88], взаимодействием ферроценилметиллития с формальдегидом (выход 57%) [201] и гидроборированием винилферроцена с последующим окислением продукта реакции перекисью водорода в щелочной среде (выход 86%) [234].

Используя ферроценилметиллитий, можно получить β-замещенные β-оксиалкилферроцены [201]:

$$FcCH_2Li + PhCHO \longrightarrow FcCH_2CH(Ph)OH.$$

В отличие от α-оксиалкилферроценов, которые под действием тозилхлорида в присутствии пиридина образуют четвертичные соли пиридиния (см. раздел III.А), β-оксиалкилферроцены в аналогичных условиях дают сложные эфиры *n*-толуолсульфокислоты [417, 418]:

$$FcCH_2CH_2OH + p\text{-}TsCl \xrightarrow{Py} FcCH_2CH_2OTs.$$

Тозильный остаток легко обменивается на галоген при действии иодистого натрия в ацетоне, в результате чего образуется β-ферроценилэтилиодид (выход 89%) [417]:

$$FcCH_2CH_2OTs + NaJ \longrightarrow FcCH_2CH_2J.$$

β-Ферроценилэтилтозилат и -хлорид реагируют с $Cp(CO)_2FeNa$ [419]:

$$Cp(CO)_2FeNa + XCH_2CH_2Fc \longrightarrow Cp(CO)_2FeCH_2CH_2Fc.$$

В реакциях алкилирования тозилата и иодида нитрит-ионом, солями моно- и полинитроалканов и нитраминов ферроценильный заместитель не оказывает заметного влияния на реакционную способность [417].

$$FcCH_2CH_2J \begin{cases} \xrightarrow{AgNO_2} FcCH_2CH_2NO_2 \\ \xrightarrow{RR'C^-(NO_2)Li^+} FcCH_2CH_2C(NO_2)RR' \\ \xrightarrow{Li^+C^-(NO_2)_2CH_2C^-(NO_2)_2Li^+} [FcCH_2CH_2C(NO_2)_2]_2CH_2 \end{cases}$$

Во всех случаях алкилирования наряду с продуктами С-алкилирования выделяют β-оксиэтилферроцен, образующийся в результате распада продукта О-алкилирования.

Анионы нитраминов дают в этих условиях продукты N-алкилирования. Дианион этилендинитрамина в реакции с иодидом превращается в β-оксиэтилферроцен: N-алкилированные моно- и дипродукты удалось получить, используя β-ферроценилэтилтозилат [417]:

$$FcCH_2CH_2J + RN^-(NO_2)Li^+ \longrightarrow FcCH_2CH_2N(NO_2)R,$$

$$FcCH_2CH_2OTs + Li^+N^-(NO_2)CH_2CH_2N^-(NO_2)Li^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [FcCH_2CH_2N(NO_2)CH_2]_2 + FcCH_2CH_2N(NO_2)CH_2CH_2NH(NO_2).$$

Влияние ферроценильной группы на скорость сольволиза, проявляемое в реакциях замещения у α-углеродного атома, частично сохраняется при удалении реакционного центра от ферроцена. Была измерена кинетика сольволиза серии тозилатов общей формулы $Fc(CR_2)_nOTs$ — тозилатов 2-ферроценилэтанола [418, 420], 1-ферроценилпропан-2-ола [418], 2-ферроценилпропан-1-ола [421], ω-ферроценилпропанола и -бутанола [376], 1,2-(α-оксиметил)-тетраметиленферроцена [421, 422] и 2-(*n*-ферроценилфенил)этанола [423]. Высокая скорость, а также ряд других особенностей сольволиза *n*-ферроценилалкильных производных ($n > 1$) (небольшое влияние нуклеофильности растворителя, малые эффекты α-метильного замещения, низкая энтропия активации и сохранение конфигурации) свидетельствует о высокой устойчивости промежуточных *n*-ферроценилкарбениевых ионов, стабилизированных ферроценильной группой. Подобная устойчивость была объяснена как участием электронов, находящихся между кольцами ферроценовой структуры (так называемые «интрааннулярные электроны») [422], так и механизмом δ—π-сопряжения [403].

IX. СВОЙСТВА α-ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛЬНЫХ АНИОНОВ

Как было указано выше (см. раздел I), α-галогеналкильные производные ферроцена обладают низкой стабильностью, и поэтому синтезы на основе соответствующих магнийорганических соединений не получили распространения в химии ферроцена. В связи с этим большой интерес представляют легко доступные литийорганические соединения, содержащие α-ферроценилалкильные группы, получаемые расщеплением простых эфиров ферроценилкарбинолов металлическим литием в тетрагидрофуране. Реакция легко протекает уже при —7° С [166, 167]:

$$FcCHROR' + Li \longrightarrow FcC^-HRLi^+ + R'OOLi.$$

$R = H$, $R' = Me$, CH_2Ph, CH_2Fc, фурфурил; $R = Me$, Ph, $R' = Me$.

Выход ферроценилметиллития составляет более 80% из расчета образующегося при гидролизе метилферроцена [166]. При расщеплении *бис*-ферроценилметилового эфира после гидролиза наряду с метилферроценом было выделено до 82% ферроценилкарбинола [167]. Бензилферроценилметиловый эфир расщепляется по обоим возможным направлениям. Основным продуктом реакции является ферроценилметиллитий (выход метилферроцена после гидролиза составляет 57%). Кроме того, с выходом 16% был получен ферроценилкарбинол [167].

$$FcCH_2OCH_2Ph + Li \rightarrow \begin{cases} PhCH_2OLi + FcCH_2Li \xrightarrow{H_2O} FcMe\ (57\%) \\ PhCH_2Li + FcCH_2OLi \xrightarrow{H_2O} FcCH_2OH\ (16\%) \end{cases}$$

При расщеплении простых эфиров всегда в небольшом количестве происходит образование продуктов сдваивания промежуточных анионов — производных 1,2-диферроценилэтана, FcCHR—CHRFc (R=H, Me, Ph).

Ферроценилметиллитий используется для синтеза соединений ферроценилметильного ряда [166, 201]:

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции	Выход, %
$FcCH_2Li$	H_2O	FcMe	82
	$FeCl_3$	$FcCH_2CH_2Fc$	34
	CO_2	$FcCH_2COOH$	47
	HCHO	$FcCH_2CH_2OH$	57
	PhCHO	$FcCH_2CH(Ph)OH$	73
	Me_3SiCl	$FcCH_2SiMe_3$	68

Все реакции ферроценилметиллития протекают без перегруппировки и миграции заместителя в Ср-кольцо, типичных для металлоорганических соединений, содержащих радикалы бензольного типа. Поскольку такие перегруппировки требуют реализации в промежуточном состоянии *о*-хиноидной структуры, указанное свойство ферроценилметиллития свидетельствует о невозможности осуществления аналогичного циклического переходного состояния, включающего циклопентадиенильное кольцо ферроценовой системы.

Подобно простым эфирам ферроценилкарбинола, протекает расщепление циклических эфиров гетероаннулярных ферроценилкарбинолов [175, 180, 184, 424]:

CI (Cp—CHR, Fe, Cp—CHR′, мостик O) + Li → CII (Cp—CHRLi, Fe, Cp—CHR′OLi)

а) R = R′ = H, б) R = R′ = Me,
в) R = R′ = Ph, г) R = Me, R′ = Ph.

CIII (Cp—CMe_2, Fe, Cp—CMe_2, мостик O) + Li → (Cp—CMe_2Li, Fe, Cp—CMe_2OLi)

Расщепление эфиров CIв и CIII происходит с трудом, при этом в первом случае после гидролиза наряду с $PhCH_2C_5H_4FeC_5H_4CH(Ph)OH$ образуется 1,1′-дибензилферроцен.

В отличие от металлического лития бутиллитий металлирует простые эфиры ферроценилкарбинола; направление металлирования зависит от структуры исходных соединений. Эфиры алифатических спиртов (метилового, этилового) металлируются в положение 2 циклопентадиенильного кольца [425]:

$$\text{FcCH}_2\text{OR} \xrightarrow{\text{BuLi}} \text{2-Li-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OR})\text{FeC}_5\text{H}_5 \xrightarrow{\text{Ph}_2\text{CO}} \text{2-(CPh}_2\text{OH)-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OR})\text{FeC}_5\text{H}_5 \qquad R = Me,\ Et.$$

Металлирование бензилового эфира ферроценилкарбинола, а также *бис*-(ферроценилметилового) эфира протекает по метиленовой группе, и образующийся анион претерпевает перегруппировку Виттига в изомерный карбинолят-ион [202]:

$$\text{FcCH}_2\text{OCH}_2\text{R} + \text{BuLi} \longrightarrow \text{FcCH}_2\text{OC}^-\text{HR} \longrightarrow \text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{(OH)R}.$$

При R=Ph металлирование протекает по метиленовой группе бензильного радикала и продуктом перегруппировки является 1-фенил-2-ферроценилэтанол (выход 55%). При R=Fc перегруппировка протекает значительно труднее и выход карбинола составляет 23%. Из этого следует, что образование анионного центра в α-положении к фенильному кольцу протекает легче, чем в α-положении к ферроценильной группе, и что ферроценильная группа стабилизирует соседний анионный центр слабее, чем фенильная. Однако возможность металлирования метиленовой группы, связанной с ферроценилом, свидетельствует о том, что протоны у α-углеродного атома достаточно кислые и что ферроцен является типичным ароматическим соединением, способным к стабилизации карбаниона путем повышения степени делокализации заряда.

Аналогичные выводы были получены при изучении перегруппировки хлористого диметилбензил(ферроценилметил)аммония под действием нуклеофильных реагентов (перегруппировка Стивенса) [206]:

$$(\text{FcCH}_2)(\text{PhCH}_2)\text{N}^+\text{Me}_2 \longrightarrow (\text{FcCH}_2)(\text{PhC}^-\text{H})\text{N}^+\text{Me}_2 \longrightarrow \text{PhCH(NMe}_2)\text{CH}_2\text{Fc}$$

Реакция протекает очень легко под действием бутиллития, амида калия и хлористого бензилмагния. При этом происходит металлирование одной из метиленовых групп четвертичной соли аммония с образованием илида, и строение продукта перегруппировки (α-фенил-β-ферроценилэтил)диметиламина свидетельствует, что металлированию подвергается группа, соседняя с фенильным радикалом, а не с ферроценильным.

Четвертичная соль $[(\text{FcCH}_2)_2\text{N}^+\text{Me}_2]\text{Br}^-$, в которой атака нуклеофила направлена в положение, соседнее с ферроценильной группой, подвергается перегруппировке гораздо труднее — только при длительном нагревании с эфирным раствором бутиллития [50]:

$$[(\text{FcCH}_2)_2\text{N}^+\text{Me}_2]\text{Br}^- + \text{BuLi} \longrightarrow \text{FcCH(NMe}_2)\text{CH}_2\text{Fc}.$$

Иодметилат диметиламинометилферроцена легко перегруппировывается под действием амида калия в жидком аммиаке, причем металлированию подвергается метильная группа [44, 89]:

$$\text{FcCH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{J}^- + \text{KNH}_2 \longrightarrow \text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2.$$

При действии н-бутиллития на цианометилферроцен происходит образование дианиона $(FcCCN)^{2-}Li_2^+$ [412, 416], который далее может быть использован для синтеза других производных ферроцена:

Дианион	Реагент	Продукт реакции
$[FcCCN]^{2-}$	MeJ	$FcCMe_2CN$
	BuBr	$FcCBu_2CN$
	$PhCH_2Cl$	$FcC(CH_2Ph)_2CN$ + $FcC(CH_2Ph)CN—C(=NH)CH_2Fc$
	$ClCH_2CH_2Cl$	FcC(CN) с циклопропановым кольцом (CH_2—CH_2)
	D_2O	$FcCD_2CN$

Дизамещенные в α-положение производные $FcCR_2CN$ (R=Me и *cyclo*-Pr) при дальнейшем действии бутиллития дают кетоны $FcCR_2COBu$, а $FcC(CH_2Ph)_2CN$ в этих условиях претерпевает разрыв по связи C—CN, и после гидролиза реакционной массы образуется $FcCH(CH_2Ph)_2$. Цианогруппа в $FcC(CH_2Ph)_2CN$ не восстанавливается при действии алюмогидрида лития, в то время как остальные нитрилы такого типа легко образуют амины [412]:

$$FcCR_2CN + LiAlH_4 \longrightarrow FcCR_2CH_2NH_2. \qquad R = Me,\ Bu,\ cyclo\text{-}Pr.$$

α-Ферроценилкарбанион, в отличие от α-катиона, конфигурационно нестабилен. Реакции замещения [3]ферроценофанов, протекающие с образованием карбаниона на α-углеродном атоме гетеромостика, приводят к смеси обоих диастереоизомеров с незначительным преобладанием одного изомера. Следовательно, превращения в ряду α-ферроценилалкильных анионов нестереоспецифичны [151].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hauser C. R., Lindsay J. K.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 1246.
2. *Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1957, Bd. 88, S. 601.
3. *Tidwell T. T., Traylor T. G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 3442.
3а. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Васильева Н. Ю.* и др. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 218.
4. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Филиппов О. Ф.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 464.
5. *Benkeser R. A., Fitzgerald W. P., Jr.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 4179.
6. *Patin H., Dabard R.* — В кн.: V Междунар. конгр. по металлоорган. химии (Москва): Тез. докл. М.: ВИНИТИ, 1971, т. 2, с. 228.
7. *Patin H., Roullier L., Dabard R.* — Compt. rend. C, 1971, vol. 272, p. 675.
7а. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В., Васильева Н. Ю.* — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1320.
8. *Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Снякин А. П.* — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 2246.
9. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 195.
10. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — Chem. Communs, 1971, p. 631.
11. *Hill E. A.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 3586.
11а. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Васильева Н. Ю.* — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1056.
12. *Несмеянов Н. А., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1267.
13. *Sonoda A., Moritani I., Saraie T., Wada T.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2943.
14. *Lednicer D., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 43.
15. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1977, wol. 25.
16. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1092.
16а. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стахеева Е. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2354.
17. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1347.
17а. *Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkov Yu. T.* et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 115.
18. *Booth D. J., Marr G., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2701.
19. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — Tetrahedron Letters, 1968, p. 2517.

20. *Rockett B. W., Marr G., Moore R. E.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 3477.
21. *Slocum D. W., Sugarman D. I.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 3287.
22. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2831.
23. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А.* и др. — Там же, 1973, с. 887.
24. *Slocum D. W., Koonsvitsky B. P., Ernst C. R.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 38, p. 125.
25. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — Ibid., 1967, vol. 7, p. P11.
26. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 24.
27. *Huffman J. W., Cope J.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
28. *Slocum D. W., Engelmann T. R.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 753.
29. *Marr G., Rockett B. W., Rushworth A.* — Ibid., 1969, vol. 16, p. 141.
30. *Moise C., Tirouflet J., Sautrey D.* — Compt. rend. C, 1970, vol. 271, p. 951.
31. *Moise C., Tirouflet J.* — Ibid., 1968, vol. 267, p. 414.
32. *Moynahan E. B., Popp F. D.* — Canad. J. Chem., 1971, vol. 49, p. 3565.
33. *Marr G., Hunt T.*, — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 1070.
34. *Moise C., Mugnier Y., Tirouflet J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 51, p. 343.
35. *Dixneuf P., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2838.
36. *Brink M.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 2233.
37. *Троицкая Л. Л., Грандберг А. И., Соколов В. И., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 367.
37а. *Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 133, p. C28; *Sokolov V. I., Troitskaya L. L.* — Chimia, 1978, vol. 32, p. 122.
37б. *Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1979, т. 246, с. 124.
37в. *Izumi T., Endo K., Saito O., Shimizu I.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, vol. 51, p. 663.
38. Pat. 3341495 (USA), 1967; цит. по: *Johnson J. C.* Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 212.
39. *Neuse E. W., Quo E.* — Nature, 1965, vol. 205, N 4970, p. 494.
40. *Neuse E. W., Quo E.* — J. Polym. Sci. A, 1965, vol. 3, p. 1499.
41. *Neuse E. W., Koda K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, vol. 39, p. 1502.
42. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Тюрин В. Д.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1997.
43. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Пономаренко А. А.* — Там же, 1967, с. 171.
43а. *Боев В. И., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1978, т. 48, с. 1427.
44. *Hauser C. R., Lindsay J. K.* — J. Org. Chem., 1956, vol. 21, p. 382.
45. *Lindsay J. K., Hauser C. R.* — Ibid., 1957, vol. 22, p. 355.
46. *Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1036.
47. *Львова Т. И., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 586.
48. *Львова Т. И., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — Там же, 1968, т. 182, с. 1331.
49. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Шиловцева Л. С.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 554.
50. *Боев В. И., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1838.
50а. А. с. 667541 (СССР), 1976; РЖХим, 1980, 9Н109П.
51. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Устынюк Ю. А.* — ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 331.
52. *Moynahan E. B., Popp F. D., Werneke M. F.* — J. Organomental. Chem., 1969, vol. 19, p. 229.
53. *Singh P. P., Chand R., Rivest R.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1975, vol. 37, p. 45.
54. *Каленников Е. А., Вишнякова Т. П., Козлов Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 129.
55. *Каленников Е. А., Вишнякова Т. П., Макаров Т. Г.* — ЖОрХ, 1969, т. 5, с. 1517.
56. *Jain S. C., Rivest R.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 1579.
56а. *Миронов В. А., Решетова М. Д., Ворона Н. И.* — ЖОХ, 1979, т. 49, с. 2521.
57. *Graham P. J., Lindsay R. V., Parshall G. W.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3416.
58. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Устынюк Л. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1977.
59. *Gaunt J. C., Shaw B. Z.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 511.
60. *Crawford S. S., Firestein G., Kaesz H. D.* — Ibid., vol. 91, p. C57; *Crawford S. S., Kaesz H. D.* — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3193.
61. *Booth D. J., Rockett B. W.* — Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 1970, vol. 6, p. 121.
62. *Kotz J. C., Nivert C. L., Lieber J. M., Reed R. C.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 84, p. 255.
63. *Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 1776.
64. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* и др. — ДАН СССР, 1967, т. 173, с. 589.
64а. *Несмеянов А. Н.* — Химия ферроцена. М.: Наука, 1969.

64б. *Ursic S., Aspergere S.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, vol. 41, p. 1329.
65. *Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., Лукьянова И. Г.* — ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 853.
66. *Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 1045.
67. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Бейноравичуте З. А.* — ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 117.
68. *Slocum D. W., Jones W. E.* — J. Organometal. Chem., 1968, vol. 15, p. 262.
69. *Slocum D. W., Marchal R. L., Jones W. E.* — Ibid., 1974, vol. 72, p. 227.
70. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 1982.
71. *Pauson P. L., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1963, p. 2990.
72. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — Ibid., 1961, p. 4604.
73. *Pauson P. L.,Watts W. E.* — Ibid., 1962, p. 3880.
74. *Hauser C. R., Lindsay J. K.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 906.
75. Синтезы органических препаратов. М.: Мир, 1964, сб. 12, с. 120.
76. *Решетова М. Д.* Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1967.
77. *Broadhead G. D., Osgerly J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1958, p. 650.
78. *Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L.* — Chem. and Ind., 1957, p. 209.
79. *Bieber T. I., Dorsett M. T.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 2028.
80. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1958, p. 656.
81. *Gautheron B., Tirouflet J.* — Compt. rend. C, 1964, vol. 258, p. 6443.
82. *Gautheron M. M. B., Leblane J.-C., Moise C.* — Compt. rend. C, 1970, vol. 271, p. 1394.
83. *Decombe J., Dormond A., Ravoux J.-P.* — Ibid., 1964, vol. 259, p. 4289.
84. *Decombe J., Ravoux J.-P., Dormond A.* — Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1261.
85. *Decombe J., Ravoux J.-P., Dormond A.* — Compt. rend. C, 1964, vol. 258, p. 2348.
86. *Dormond A., Decombe J.* — Ibid., 1968, vol. 267, p. 693.
87. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — Chem. and Ind., 1958, p. 196.
88. *Lednicer D., Lindsay J. K., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 653.
89. *Hauser C. R., Lindsay J. K., Lednicer D.* — Ibid., 1957, vol. 22, p. 717.
90. Синтезы органических препаратов. М.: Мир, 1964, сб. 12, с. 163.
91. *Bublitz D. E.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 23, p. 225.
92. *Dixneuf P.* These doct. sci. phys. Univ. Rennes, 1971, 156 p.; РЖХим, 1975, 22Ж347.
93. *Dixneuf P.* — Compt. rend., 1969, p. 424.
94. *Izumi H.* Мацусита дэнко гихо. Matsushito Elec. Works. Techn. Rept., 1974, N 9, p. 21; РЖХим, 1975, 22С390.
95. *Pennie J. T., Bieber T. J.* — Tetrahedron Letters, 1972, p. 3535.
96. *Lorkowski H.-J., Kieselack P.* — Chem. Ber., 1966, Bd. 99, S. 3619.
97. *Lorkowski H.-J.* — J. prakt. Chem., 1964, Bd. 23, S. 98.
98. *Hadlington M., Rockett B. W., Nelhans A.* — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1436.
99. Pat. 3925410 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 17П347П.
100. *Shirafuji T., Oddira A., Yamamoto Y., Nozaki H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 2884.
101. *Aratani T., Gonda T., Nozaki H.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2265.
102. *Тутубалина А. И.* — В кн.: Нефть и газ и их продукты. М.: МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1971, с. 178, РЖХим, 1972, 6Ж630.
103. *Kondo T., Yamamoto K., Danda H., Kumada M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 61, p. 361.
104. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1696.
105. *Uher M., Toma Š.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1971, vol. 36, p. 3056.
105a. *Oda N., Ueda T., Ito I.* — Chem. Pharm. Bull., 1979, vol. 27, p. 2855.
106. *Evans J. B., Marr G.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1972, p. 2502.
107. *Uher M., Toma Š.* — In: Zb. pr. Chemickotechnol. fak. SVŠT. 1971. Bratislava, 1972, p. 49; РЖХим, 1974, 8Ж472.
108. *Marr G., White T. M.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 1955.
109. *Toma Š., Kalužayová E.* — Chem. zvěst., 1969, sv. 23, s. 540.
109a. Pat. 2553787 (BRD), 1977; C. A., 1977, vol. 87, 168204.
110. *Dabard R., Dixneuf P.* — Compt. rend. C, 1967, vol. 265, N 5, p. 324.
111. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 167.
112. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П.* и др. — ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 888.
113. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1767.
114. *Davison A., Rudie A. W.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 169, N 1, p. 69.
115. *Schlögl K., Walser M.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, N 5, S. 1515.
116. *Marr G., Rockett B. W., Rushworth A.* — J. Chem. Soc. C, 1971, N 23, p. 4000.
117. *Marr G., Peet J. H., Rockett B. W., Rushworth A.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 8, N 2, p. P17.

118. *Tirouflet J., Moise C.* — Compt. rend. C, 1966, vol. 262, N 26, p. 1889.
119. *Moise C.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, N 4, p. 1182.
120. *Moise C., Tirouflet J.* — Ibid., 1970, N 6, p. 2656.
121. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, N 6, p. 1241.
122. *Slocum D. W., Silverman B., Rockett B. W., Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, N 2, p. 464.
123. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — Chem. and Ind., 1964, N 44, p. 1831.
124. *Peet J. H., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, N 1, p. 106.
125. *Peet J. H., Rockett B. W.* — Chem. Communs, 1968, N 3, p. 120.
126. *Habib M. J. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1970, N 18C, p. 2552.
126a. *McVey S., Morrison J. G., Pauson P. L.* — Ibid., 1967, N 19C, p. 1847.
127. *Falk H., Schlögl K., Steyrer W.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 1029.
128. *Reich-Rohrwig P., Schlögl K.* — Ibid., 1968, Bd. 99, N 5, S. 1752.
129. *Gokel G., Hoffmann P., Kleimann H.* et al. — Tetrahedron Letters, 1970, N 21, p. 1771.
129a. *Marr G.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 9, N 1, p. 147.
130. *Knox G. R., Morrison J. G., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1967, N 19C, p. 1842.
130a. *Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E.* — Ibid., 1966, N 3C, p. 251.
131. *Slocum D. W., Jones W. E., Crimmins T. F., Hauser C. R.* — J. Organ. Chem., 1969, vol. 34, N 6, p. 1973.
132. *Morris D. R., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, N 1, p. C21.
133. *Booth D. J., Marr G., Rockett B. W.* — Ibid., 1971, vol. 32, p. 227.
134. *Knox G. R., Munro J. D., Pauson P. L.* et al. — J. Chem. Soc., 1961, p. 4619.
135. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Решетова М. Д.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, p. 335.
136. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В., Чикишева Г. Ю.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2335.
137. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В., Шемякин А. И.* — Там же, с. 335.
138. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В., Шемякин А. И.* — Там же, с. 2512.
139. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В.* — Там же, с. 359.
140. *Allenmark S., Kalen K., Sandblom A.* — Chem. scr., 1975, vol. 7, p. 97.
141. *Allenmark S.* — Tetrahedron Letters, 1974, p. 371.
142. *Dixneuf P.* — Ibid., 1971, p. 1561.
143. *Dixneuf P., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2847.
144. *Marquarding D., Klusacek H., Gokel G.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 5389.
145. *Gokel G. W., Ugi I. K.* — J. Chem. Educ., 1972, vol. 49, p. 294.
146. *Gokel G. W., Ugi I. K.* — Angew. Chem., 1971, Bd. 83, S. 178.
147. *Stüber S., Ugi I.* — Synthesis, 1973, S. 309.
148. *Allenmark S., Kalen K.* — Tetrahedron Letters, 1975, p. 3175.
149. *Gokel G. W., Marquarding D., Ugi I. K.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 3052.
150. *Gokel G., Hoffmann P., Klusacek H.* et al. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 77.
151. *Khay C. Y. S., Tainturier G., Gautheron B.* — Compt. rend. C, 1975, vol. 280, p. 1045.
152. *Khay C. Y. S., Tainturier G., Gautheron B.* — Ibid., 1974, vol. 278, p. 1347.
153. *Khay C. Y. S., Tainturier G., Gautheron B.* — Tetrahedron Letters, 1974, p. 2207.
154. *Marquarding D., Klusacek H., Gokel G.* et al. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 360.
155. *Battelle L. F., Bau R., Gokel G. W.* et al. — Ibid., 1972, Bd. 84, S. 164.
156. *Battelle L. F., Bau R., Gokel G. W.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 482.
157. *Hayashi T., Yamamoto K., Kumada M.* — Tetrahedron Letters, 1974, p. 4405.
157a. *Троицкая Л. Л., Соколов В. И., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 371.
157б. *Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Троицкая Л. Л.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1528.
158. *Hayashi T., Mise T., Kumada M.* — Tetrahedron Letters, 1976, p. 4351.
159. *Hayashi T., Mise T., Mitachi S.* et al. — Ibid., 1976, p. 1133.
160. *Hayashi T., Tajika M., Tamao K., Kumada M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 3718.
161. *Schlögl K., Fried M.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 558.
162. *Marquarding D., Hoffmann P., Heitzer H., Ugi I.* — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 1969.
163. *Eberle G., Ugi I.*— Angew. Chem., 1976, Bd. 88, S. 509.
164. *Urban R., Eberle G., Marquarding D.* et al. — Ibid., 1976, Bd. 88, S. 644.
165. *Mueller-Westernhoff U.* — Tetrahedron Letters, 1972, p. 4639.
166. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А.* — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 1105.
167. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 1972.
168. *Combs C. S., Ashmore C. I., Bridges A. F.* et al. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 1511; Pol. J. Chem., 1978, wol. 52; 1980, wol. 54; Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim.,

1977, wol. 25; 1977, wol. 25; *Patin H.*, *Mignani G.*, *Mahe C.* et al. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 193, p. 93.
168a. *Herrmann R.*, *Ugi I.* — Angew. Chem., 1978, Bd. 90, S. 734.
169. *Bruce M. I.*, *Stone F. G. A.*, *Thomson B. J.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 77, p. 77.
170. *Weliky N.*, *Gould E. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2742.
171. *Несмеянов А. Н.*, *Кочеткова Н. С.*, *Вильчевская В. Д.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1990.
172. *Mashburn T. A., Jr.*, *Hauser C. R.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1671.
173. *Несмеянов А. Н.*, *Крицкая И. И.*, *Антипина Т. В.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1777.
174. *Несмеянов А. Н.*, *Крицкая И. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 2160.
175. *Несмеянов А. Н.*, *Чуранов С. С.*, *Устынюк Ю. А.*, *Перевалова Э. Г.* — Там же, 1966, с. 1648.
176. *Schlögl K.*, *Mohar A.* — Monatsh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 219.
177. *Schlögl K.*, *Mohar A.* — Naturwissenschaften, 1961, Bd. 48, S. 376.
178. *Horspool W. M.*, *Sutherland R. G.* , *Thomson B. J.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1558.
179. *Winslow E. C.*, *Brewster E. W.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 2987.
180. *Несмеянов А. Н.*, *Перевалова Э. Г.*, *Устынюк Ю. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1646.
181. *Yamakawa K.*, *Hisatome M.* — Tetrahedtron Letters, 1967, p. 2827.
182. *Yamakawa K.*, *Ochi H.*, *Arakawa K.* — Chem. and Pharm. Bull., 1963, vol. 11, p. 905.
183. *Yamakawa K.*, *Hisatome M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 52, p. 407.
184. *Чуранов С. С.*, *Тихонина Н. А.* — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1975, т. 16, с. 597.
185. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1975, wol. 23.
186. *Goldberg S. I.*, *Loeble W. D.*, *Tidwell T. T.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 4070.
187. *Rausch M. D.*, *Pryde C. A.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 26, p. 141.
188. *УГуань-ли*, *Соколова Е. Б.*, *Лейтес Л. А.*, *Петров А. Д.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 887.
189. *Решетова М. Д.*, *Янковский С. А.*, *Чернышев Е. А.* — ЖОХ, 1974, т. 44, с. 1841.
190. *Horspool W. M.*, *Thomson B. J.* — Tetrahedron Letters, 1974, с. 3529.
191. *Floris B.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2774.
191a. *Chen Shi-chow*, *Elofson R. M.* — Chem. and Ind., 1978, p. 64.
192. Pat. 3564034 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 74, 143979.
193. *Horspoll W. M.*, *Sutherland R. G.*, *Sutton J. R.* — Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3085.
194. *Hill E. A.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 457.
195. *Rausch M. D.*, *Siegel A.* — Ibid., 1968, vol. 11, p. 317.
196. *Коршак В. В.*, *Сосин С. Л.*, *Алексеева В. П.*, *Афонина Р. И.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1975, т. 17, с. 779.
197. *Наметкин Н. С.*, *Нехаев А. И.*, *Тюрин В. Д.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 890.
198. *Nametkine N. S.*, *Tyurine V. D.*, *Nekhaev A. I.* et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 377.
199. Pat. 3132165 (USA), 1964; РЖХим, 1966, № 6, Н95.
200. *Eisenstadt A.*, *Cais M.* — Chem. Communs, 1972, p. 216.
201. *Несмеянов А. Н.*, *Перевалова Э. Г.*, *Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 1967.
202. *Устынюк Ю. А.*, *Перевалова Э. Г.*, *Несмеянов А. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 70.
202a. *Hisatome M.*, *Koshikawa S.*, *Chimura K.* et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 145, p. 225.
203. *Nesmeyanov A. N.*, *Rybinskaya M. I.*, *Shul'pin G. B.*, *Pogrebnyak A. A.* — Ibid., 1975, vol. 92, p. 341.
204. *Hisamoto M.*, *Koshikawa S.*, *Yamakawa K.* — Chem. Lett., 1975, p. 789.
205. *Hisatome M.*, *Namiki T.*, *Yamakawa K.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 96, p. C55; *Hisatome M.*, *Minagawa S.*, *Yamakawa K.* — Ibid., 1973, vol. 55, p. C82; *Hisatome M.*, *Yamakawa K.* — Chem. Communs, 1973, p. 199.
206. *Устынюк Ю. А.*, *Перевалова Э. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 62.
206a. *Bunton C. A.*, *Watts W. E.* — Tetrahedron Letters, 1977, p. 2049; *Bunton C. A.*, *Carrasco N.*, *Watts W. E.* — Ibid., 1980, vol. 21, p. 407.
206б. *Chen S. C.*, *Lee C. C.*, *Sutherland R. G.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1977, vol. 7, p. 565.
207. *Beckwith A. L. J.*, *Vickery G. G.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 1, 1975, p. 1818.
208. *Egger H.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 602.
208a. *Nekrasov Yu. S.*, *Sizoi V. F.*, *Zagorevskii D. V.* et al. — Org. Mass Spectrom., 1979, vol. 14, p. 22.
209. *Казакова Л. И.*, *Лойм Н. М.*, *Перевалова Э. Г.*, *Парнес З. Н.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 2306.
210. *Несмеянов А. Н.*, *Шульпин Г. Б.*, *Рыбинская М. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2824.

211. *Thörrer W., Zincke Th.* — Chem. Ber., 1877, Bd. 10, S. 1473.
212. *Несмеянов А. Н., Анисимов К.Н., Колобова Н. Е., Магомедов Г. К.,-И.* — ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 1159.
213. *Rubalcava H. E., Thomson J. B.* — Spectrochim. acta, 1962, vol. 18, p. 449.
214. *Rubalcava H. E., Thomson J. B.* — J. Phys. Chem,. 1963, vol. 67, p. 310.
215. *Cerichelli G., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G.* — Gazz. chim. ital., 1973, vol. 103, p. 911.
216. *Cerichelli G., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G.* — Ann. chim. (Rome), 1974, vol. 64, p. 119.
217. *Hester R. E., Cais M.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 283.
218. *Lillya C. P., Sahatjlan R. A.* — Ibid., 1971, vol. 32, p. 371.
219. *Olah G. A., Mo Y. K.* — Ibid., 1973, vol. 60, p. 311.
220. *Rimmelin P., Sommer J., Sandström J., Seita J.* — Ibid., 1976, vol. 114, p. 175.
221. *Cerichelli G., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G.* — В кн.: V Междунар. конгр. по металлоорган. химии (Москва): Тез. докл. М.: ВИНИТИ, 1971, т. 1, с. 415.
222. *Floris B., Illuminati G., Jones P. E., Ortaggi G.* — Coord. Chem. Revs, 1972, vol. 8, p. 39.
223. *Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Рыбинская М. И., Петровский П. В.* — ДАН СССР, 1974, т. 215, с. 599.
224. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Григорьева О. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1171.
225. *Rinehart K. L., Jun., Kittle P. A., Ellis A. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2082.
226. *Bozak R. E., Sorensen H. M., Riley R. G.* — Chem. Communs, 1969, p. 520.
227. *Horspool W. M., Stanley P., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1365.
228. *Bozak R. E., Riley R. G., Fawns W. P., Javaheripour H.* — Chem. Lett., 1974, p. 167.
229. *Казакова Л. И., Лойм Н. М., Парнес З. Н.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 1577.
230. *Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J.* — Tetrahedron Letters, 1959, p. 16.
231. *Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 40.
232. *Shirota Y., Yoshida K., Nogami T., Mikawa H.* — Chem. Lett., 1973, p. 1271.
232a. *Shirota Y., Nagata J., Nakano Y.* et al. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1977, p. 14.
233. *Berger K. R., Biehl E. K., Reeves P. C.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 477.
233a. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1550.
233б. *Hayakawa Y., Yokoyama K., Noyori R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 1791.
234. *Mauldin C. H., Biehl E. R., Reeves P. C.* — Tetrahedron Letters, 1972, p. 2955.
235. *Kursanov D. N., Parnes Z. N., Loim N. M.* — Synthesis, 1974, p. 633.
235a. *Backer C., Horspool W. M.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1979, p. 1862.
236. *Toma Š., Salisova H., Solcaniova E.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 90, p. 335.
236a. *Bunton C. A., Crawford W., Watts W. E.* — Tetrahedron Letters, 1977, p. 3755.
237. *Nechtler H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1966, Bd. 97, S. 754.
238. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1563.
239. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — Ibid., 1971, p. 1554.
240. *Sevenair J. P., Lewis D. H., Pouder B. W.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 4061.
241. *Несмеянов А. Н., Сурков Б. А., Сазонова В. А., Займовская Т. А.* — ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 614.
242. *Несмеянов А. Н., Сурков Б. А., Лещева И. Ф., Сазонова В. А.* — Там же, 1975, т. 222, с. 848.
243. *Horspool W. M., Sutherland R. G.* — Chem. Communs, 1967, p. 786.
244. *Habib M. J. A., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 18, p. 361.
245. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 185.
246. *Habib M. J. A., Park J., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 2556.
247. *Cerichelli G., Floris B., Ortaggi G.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 76, p. 73.
248. *Cerichelli G., Floris B., Ortaggi G.* — Ibid., 1974, vol. 78, p. 241.
249. *Tirouflet J., Laviron E., Moise C., Mugnier Y.* — Ibid., 1973, vol. 50, p. 241.
250. *Pittman Ch. U.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 3619.
251. *Yamakawa K., Hismatome M., Sako Y., Ichida S.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 93, p. 219.
252. *Baker C., Horspool W. M.* — Chem. Communs, 1971, p. 615.
253. *Jutz C.* — Tetrahedron Letters, 1959, p. 1.
254. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Родионова Н. А.* — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 355.
254a. *Ceccon A., Gentiloni M., Sella L.* et al. — Gazz. chim. ital., 1977, vol. 107, p. 439.
255. *Cais M., Eisensitadt A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5468.
256. *Sime R. L., Sime R. J.* — Ibid., 1974, vol. 96, p. 892.
257. *Agranat I., Aharon-Shalom E.* — Ibid., 1975, vol. 97, p. 3829.
257a. Pat. 53-37645 (Japan), 1978; РЖХим, 1979, 3Н148П.
257б. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1976, wol. 24.
258. *Cais M., Modiano A., Ravch A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 5607.

258а. *Ceccon A., Giacometti G., Venzo A.* et al. — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 185, p. 231.
259. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 1393.
260. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Зудкова Г. И., Исаева Л. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 2017.
260а. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2175.
261. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сурков Б. А., Крамаров В. М.* — ДАН СССР, 1974, т. 215, с. 1128.
261а. *Chisholm M. H., Potkul R. K.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-ogr. Chem., 1978, vol. 8, p. 65.
262. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 558.
263. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И.* — Там же, 1973, с. 142.
263а. *Bunton C. A., Carrasco N., Watts W. E.* — Chem. Communs, 1977, p. 529.
264. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Зудкова Г. И.* — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 1317.
265. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 681.
266. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* и др. — Там же, 1965, с. 2061.
266а. *Culli N., Quail W. D., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 152, p. C9.
266б. *Culli N., Quail W. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1979, p. 1148.
267. *Несмеянов А. Н., Зудкова Г. И., Сазонова В. А.* — Там же, 1969, с. 1171.
268. *Nielsen A. T., Norris W. P.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 655.
269. Pat. 3957840 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 1П272П.
270. *Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Никитин О. Т.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1096.
271. А. с. 493479 (СССР), 1976; Опубл. в Б. И., 1975, № 44; РЖХим, 1976, 20Н123П.
272. А. с. 419528 (СССР), 1975; Опубл. в Б. И., 1974, № 10; РЖХим, 1976, 8Н119П.
273. *Gal A., Kohn D. H., Cais M.* — Isr. J. Chem., 1970, vol. 8, p. 15.
274. *Gal A., Cais M., Kohn D. H.* — J. Polym. Sci. A-1, 1971, vol. 9, p. 1853.
275. *Устынюк Ю. А.* Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1962.
276. Pat. 2709175 (USA), 1955; цит. по: *Johnson J. C.* Metallocene technology (Chem. Technol. Rev.; N 11), Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 100.
277. *Neuse E. W., Quo E.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, vol. 39, p. 1508.
278. *Shiga M., Motoyama I., Nata K.* — Ibid., 1968, vol. 41, p. 1891.
279. *Neuse E. W., Trifan D. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 1952.
280. *Wende A., Lorkowski H.-J.* — Plast. und Kautsch., 1963, Bd. 10, S. 32.
281. *Gal A., Cais M., Kohn D.* — J. Appl. Polym. Sci., 1971, vol. 15, p. 1571.
282. *Neuse E. W., Quo E.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, vol. 38, p. 931.
283. *Cottis S. G., Rosenberg H.* — J. Polym. Sci. Pt B, 1964, vol. 2, p. 295.
284. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 307.
285. *Goldberg S. I.* — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 3022.
286. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Петровский П. В., Федин Э. И.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 875.
286а. *Cottis S. G., Rosenberg H.* — Chem. and Ind., 1963, p. 860.
287. *Lorkowski H.-J.* — J. prakt. Chem., 1965, vol. 27, p. 6.
288. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — Chem. Communs, 1970, p. 729.
289. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J.* — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1972, vol. 2, p. 129.
290. *Несмеянов А. Н., Сурков Б. А., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1974, т. 217, с. 840.
291. *Abram T. S., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 1. 1975, p. 113.
292. *Watts W. E.* — Ibid., 1976, p. 804.
293. *Horspool W. M., Sutherland R. G., Sutton J. R.* — Canad. J. Chem., 1970, vol. 48, p. 3542.
294. *Horspool W. M., Thomson B. J., Sutherland R. G.* — Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1973, vol. 3, p. 149.
295. *Kerber R. C., Ehnolt D. J.* — Synthesis, 1970, p. 449.
296. *Cameron T. S., Maquire J. F., Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 49, p. C79.
297. *Cameron T. S., Maquire J. F.* — Acta crystallogr., 1974, vol. B30, p. 1357.
298. *Abram T. S., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1975, p. 116.
298а. *Несмеянов А. Н., Пушин А. Н., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1980, т. 252, с. 630.
299. *Connor J. A., Lloyd J. P.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1973, p. 17.
300. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Материкова Р. Б.* — ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 1096.
301. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — Там же, 1956, т. 109, с. 543.
302. *Lee C. C., Chen S. C., Pannekoek W. J., Sutherland R. G.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 118, p. C47; Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 1024.
302а. *Hisatome M., Yamakawa K.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 133, p. C9.
302б. *Ortaggi G., Riccio P., Tritto I.* — J. Org. Chem., 1979, vol. 44, p. 2920.
303. *Turbitt T. D.*, Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 57, p. C28; *Ab-*

ram T. S., Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1977, p. 1536.
304. De Groot A. D., De Haaan M., Hanekamp H. B. et al. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, p. 241.
305. Tupbitt T. D., Watts W. E. — Chem. Communs, 1972, p. 947.
306. Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 189.
307. Rinehart K. L., Jr., Michejda C. J., Kittle P. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3162.
308. Pat. 2694721 (USA), 1954; C. A., 1955, vol. 49, 15955.
309. Weinmayr V. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
310. Riemschneider R., Helm D. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 155.
311. Несмеянов А. Н., Крицкая И. И. — Изв. АН СССР. ОХН, 195f, с. 253.
312. Rinehart K. L., Michejda C. Y., Kittle P. A. — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 38.
313. Несмеянов А. Н., Крицкая И. И. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 352.
314. Patin H., Dabard R. — Bull. Soc. chim. France, Pt 2, 1973, p. 2413, XVIII.
315. Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. — ДАН СССР, 1961, т. 138, с. 390.
315а. Cais M., Eisenstadt A. — Omagiu Raluca Ripan, 1966, p. 179; C. A., 1967, vol. 67, p. 54246.
315б. Fry A. J., Krieger R. L., Agranat I. et al. — Tetrahedron Letters, 1976, p. 4803.
316. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. 303.
317. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — Ibid., 1972, vol. 35, p. C30.
318. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. — Ibid., 1973, vol. 61, p. 1245.
319. Bublitz D. E., McEwen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1845.
320. Berger A., Kleinberg J., McEwen W. E. — Chem. and Ind., 1960, p. 204.
321. Berger A., Kleinberg J., McEwen W. E. — Ibid., 1960, p. 1245.
322. Berger A., McEwen W. E., Kleinberg J. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 2274.
323. Cais M., Eisenstadt A. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1148.
323а. Horspool W. M., Sutherland R. G., Thomson B. J. et al. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1977, p. 1418.
324. James M. I., Plesch P. H. — Chem. Communs, 1967, p. 508.
325. Cais M., Ashkenazi P., Dani S., Gottlieb J. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 122, p. 403.
326. Ashkenazi P., Cais M. — Angew. Chem., 1972, Bd. 84, S. 1106.
327. Cais M., Ashkenazi P., Dani S., Gottlieb J. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 124, p. 49.
328. Crawford W., Watts W. E. — Ibid., 1976, vol. 110, p. 257.
329. Turbitt T. D., Watts W. E. — Chem. Communs, 1973, p. 182.
330. Сурков Б. А. Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
331. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 556.
332. Sasaki Y., Pittman Ch. U., Jr. — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 3723.
333. Kaufman D., Kupper R. — Ibid., 1974, vol. 39, p. 1438.
333а. Abram T. S., Crawford W., Knipe A. C. et al. — Proc. Roy. Irish Acad., 1977, vol. B77, p. 317;
334. Abram T. S., Watts W. E. — Chem. Communs, 1974, p. 857.
335. Abram T. S., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 87, p. C39; J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1977, p. 1527.
336. Abram T. S., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 105, p. C16.
337. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н. и др. — ДАН СССР, 1969, т. 189, с. 555.
338. Habib M. J. A., Park J., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 21, p. P59.
339. Несмеянов А. Н., Постнов В. Н., Лещева И. Ф. и др. — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 858.
340. Easton A. M., Habib M. J. A., Park J., Watts W. E. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1972, p. 2290.
341. Постнов В. Н., Лещева И. Ф., Сазонова В. А. — В кн.: V Междунар. конгр. по металлорган. химии (Москва): Тез. докл. М.: ВИНИТИ, 1971, т. 1, с. 604.
341а. Несмеянов А. Н., Постнов В. Н., Сазонова В. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2172.
341б. Żmuda H. — Tetrahedron Letters, 1979, p. 4221.
342. Hill E. A., Richards J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4216.
343. Richards J. H., Hill E. A. — Ibid., 1959, vol. 81, p. 3484.
344. Trifan D. S., Bacskai R. — Tetrahedron Letters, 1960, N 13, p. 1.
345. Hill E. A., Richards J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 3840.
346. Hall D. W., Hill E. A., Richards J. H. — Ibid., 1968, vol. 90, p. 4972.
347. Hon F. H., Tidwell T. T. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1782.
347а. Cully N., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 182, p. 99.
348. Ware J. C., Traylor T. G. — Tetrahedron Letters, 1965, p. 1295.
349. Казакова Л. И. Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973.

350. *Cais M., Dannenberg J. J., Eisenstadt A.* et al. — Tetrahedron Letters, 1966, p. 1695.
351. *Dannenberg J. J., Levenberg M. K., Richards J. H.* — Tetrahedron, 1973, vol. 29, p. 1575.
352. *Несмеянов А. Н., Решетова М. Д., Перевалова Э. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2746.
353. *Несмеянов А. Н., Казакова Л. И., Решетова М. Д.* и др. — Там же, 1970, с. 2804.
354. *Hill E. A., Wiesner R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 509.
355. *Bunton C. A., Carrasco N., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 131, p. C21.
356. *Deno N. C., Jaruzelski J. J., Schriesheim A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3044.
357. *Sheats J. E., Sabol E. J., Jr., Denney D. Z., El Murr N.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 121, p. 73.
358. *Loim N. M., Malutschenko L. A., Parnes Z. N., Kursanov D. N.* — Ibid., 1976, vol. 108, p. 363.
358a. *Ceccon A., Gobbo A., Venzo A.* — Ibid., 1978, vol. 162, p. 311.
359. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 2, 1974, p. 177.
360. *Deno N. C., Schriesheim A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3051.
361. *Arnett E. M., Bushick R. D.* — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 111.
362. *Larsen J. W., Ashkenazi P.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 2140.
363. *Ratajczak A., Misterkiewicz B.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 91, p. 73.
364. *Hisatome M., Yamakawa K.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 3533.
365. *Dodey P., Gautheron B.* — Ibid., 1975, p. 2981; J. Chem. Res. Synop., 1977, p. 298.
365a. *Sok K. C. Y., Tainturier G., Gautheron B.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 132, p. 173.
366. *Brown N. M. D., Turbitt T. D., Watts W. E.* — Ibid., 1972, vol. 46, p. C19.
366a. Rocz. chem., 1977, wol. 5.
367. *Lupan S., Kapon M., Cais M., Herbstein F. H.* — Angew. Chem., 1972, Bd. 84, S. 1104.
368. *Gleister R., Seeger R., Binder H.* et al. — Ibid., S. 1107.
369. *Dannenberg J. J., Richards J. H.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 4747.
370. *Wertheim G. K., Herber R. H.* — J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, p. 2106.
371. *Стукан Р. А., Губин С. П., Несмеянов А. Н.* и др. — Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 805.
372. *Lesikar A. V.* — J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 2746.
373. *Hisatome M., Yamakawa K.* — Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 2101.
374. *Казакова Л. И., Лещева И. Ф., Казицына Л. А.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 131.
375. *Sokolov V. I., Petrovskii P. V., Reutov O. A.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 59, p. C27.
376. *Richards J. H., Hill E. A., Garwood D. C., Levenberg M.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 38.
377. *Sutherland R. G., Sutton J. R., Horspool W. M.* — Tetrahedron Letters, 1973, p. 3283.
378. *Turvitt T. D., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1973. vol. 49, p. C30.
379. *Feinberg J., Rosenblum M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 4324.
380. *Sokolov V. I., Petrovskii P. V., Koridze A. A., Reutov O. A.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 76, p. C15.
381. *Braun S., Abram T. S., Watts W. E.* — Ibid., 1975, vol. 97, p. 429.
382. *Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Касумов Ш. Г.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1368.
383. *Коридзе А. А., Петровский П. В., Губин С. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1675.
384. *Williams G. H., Traficante D. D., Seyferth D.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. C53.
385. *Коридзе А. А., Мохов А. И., Петровский П. В., Федин Э. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2156.
386. *Olah G., Liang G.* — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 1849.
387. *Braun S., Watts W. E.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 84, p. C33.
388. *Rausch M. D., Mark V.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 3225.
389. *Nagai Y., Hooz J., Benkeser R. A.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, vol. 37, p. 53.
390. *Дворянцева Г. Г., Портнова С. Л., Грандберг К. И.* и др. — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1075.
390a. *Jablonski C. R.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 174, p. C3.
391. *Koridze A. A., Petrovskii P. V., Mokhov A. I.* et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 136, p. 57; *Koridze A. A., Petrovskii P. V., Gubin S. P.* et al. — Ibid., p. 65; *Agranat I., Aharon-Shalom E., Fry A. J.* et al. — Tetrahedron, 1979, vol. 35, p. 733.
391a. *Коридзе А. А., Астахова Н. М., Петровский П. В.* и др. — ДАН СССР, 1978, т. 242, с. 117.
392. *Rosenblum M.* — In: Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene. N. Y. etc, 1965, vol. 1, p. 41.
392a. *Koridze A. A., Petrovski P. V., Gubin S. P., Fedin E. I.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 93, p. C26.
393. *Cais M.* — Organometal. Chem. Revs, 1966, vol. 1, p. 435.

394. *Rosenblum M.*, *Abbate F. W.* — Adv. Chem. Ser., 1967, vol. 62, p. 532.
395. *Cais M.* — Rec. Chem. Progr., 1966, vol. 27, p. 177.
396. *Gleiter R.*, *Seeger R.* — Helv. chim. acta, 1971, vol. 54, p. 1217.
397. *Gleiter R.*, *Seeger R.* — Angew. Chem., 1971, Bd. 83, S. 903.
398. *Ballhausen C. Y.*, *Dahl J. P.* — Acta chem. scand., 1961, vol. 15, p. 1333.
399. *Fitzpatrick J. D.*, *Watts L.*, *Pettit R.* — Tetrahedron Letters, 1966, p. 1299.
400. *Davis R. E.*, *Simpson H. D.*, *Grice N.*, *Pettit R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 6688.
401. *Hanstein W.*, *Berwin H. J.*, *Traylor T. G.* — Ibid., 1970, vol. 92, p. 829.
402. *Traylor T. G.*, *Hanstein W.*, *Berwin H. J.* et al. — Ibid., 1971, vol. 93, p. 5715.
403. *Traylor T. G.*, *Ware J. C.* — Ibid., 1967, vol. 89, p. 2304.
404. *Andrianov V. G.*, *Struchkov Yu. T.*, *Setkina V. N.* et al. — Chem. Communs. 1975, p. 117.
405. *Forrester A. R.*, *Hepburn S. P.* — Ibid., 1969, p. 698.
406. *Smalley A. W.*, *Sullivan C. E.*, *McEwen W. E.* — Ibid., 1967, p. 5; *Baxter S. G.*, *Collins R. L.*, *Cowley A. H.*, *Sena S. F.* — J. Amer. Chem. Soc., 1981, vol. 103, N 3, p. 714.
407. *Ashkenazi P.*, *Lupan S.*, *Schwarz A.*, *Cais M.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 817.
408. *Sonoda A.*, *Moritani I.*, *Yasuda S.*, *Wada T.* — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 3075.
409. *Sonoda A.*, *Moritani I.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 3522.
410. *Hauser C. R.*, *Lindsay J. K.*, *Lednicer D.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 358.
411. *Osgerby J. M.*, *Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4600.
412. *Marr G.*, *Ronayne J.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 47, p. 417.
413. *Osgerby J. M.*, *Pauson P. L.* — Chem. and Ind., 1958, p. 1144.
414. *Slocum D. W.*, *Engelmann T. R.*, *Jennings C. A.* — Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 2319.
415. *Slocum D. W.*, *Jennings C. A.*, *Engelmann T. R.* et al. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 377.
416. *Peet J. H. J.*, *Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 407.
417. *Твердохлебов В. П.*, *Целинский И. В.*, *Гидаспов Б. В.*, *Федорова Л. А.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 362.
418. *Nugent M. J.*, *Carter R. E.*, *Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 6145.
419. *Несмеянов А. Н.*, *Перевалова Э. Г.*, *Леонтьева Л. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2557.
420. *Richards J. H.* — Offic. Dig., J. Paint Technol. Eng., 1964, vol. 36 (479), p. 1433; C. A., 1965, vol. 62, p. 16004.
421. *Nugent M. J.*, *Kummer R.*, *Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 6141.
422. *Nugent M. J.*, *Richards J. H.* — Ibid., p. 6138.
423. *Choi Chuck Lee*, *Sutherland R. G.*, *Thomson B. J.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 406.
424. *Чуранов С. С.*, *Лосева М. В.*, *Уварова Т. Н.* — Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1975. т. 16, с. 338.
425. *Slocum D. W.*, *Koonsvitsky B. P.* — Chem. Communs, 1969, p. 846.
426. *Marr G.*, *Ronayne J.* — Ibid., 1970, p. 350.

Глава 13

ФЕРРОЦЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НЕБЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ[1]

В данной главе описаны ферроцены, имеющие в качестве заместителя различные небензоидные ароматические группы, такие, как циклопропенильная, цимантренильная и тропилиевая. Здесь же описаны ди- и полиферроцены.

Ферроценовые производные ароматических гетероциклов в данной главе не рассматриваются. Методы их синтеза и некоторые свойства описаны в гл. 5, 10, 11, 17 и 18.

I. ДИ- И ПОЛИФЕРРОЦЕНЫ

Ди- и полиферроценовые системы получают ди- или олигомеризацией производных ферроцена, или реже, взаимодействием замещенных циклопентадиенил-анионов с $FeCl_2$.

Наиболее удобный метод синтеза диффероценила — сдваивание иодферроцена по Ульману. Выход диферроценила 80% и выше [1—4].

$$Fc—J \xrightarrow[150\,°C]{Cu} Fc—Fc.$$

Диферроценилы с такими заместителями, как Cl [5, 6, 6a], Et [5, 6], CH_2NMe_2 [5, 6a, 7], COMe [6, 8, 9], COPh [10], COOMe [6, 8] и OMe [8a], получены аналогично из замещенных иод- и бромферроценов либо при взаимодействии галогенферроценов с ферроценильными производными меди и серебра в присутствии Cu.

Реакция Ульмана между галогенферроценами и 1,1′-дииодферроценом [11, 12] приводит к смеси диффероценила (основной продукт) и 1,1′-олигомерных ферроценов I—IV.

X = Cl, Br, J; Cu, 140 °C; 35—71%; I, 11—29%

II, 9—11%; III, 4—6%; IV, 1—2%

По реакции Ульмана из 1,1′-дииодферроцена получен 1,1′-диферроценилен [13], который можно рассматривать так же, как [0,0]ферроценофан (V). Выход ферроценофана V в этой реакции сильно зависит от чистоты 1,1′-дииодферроцена. Поэтому лучше брать 1,1′-дибромферроцен, который легко очистить [14].

[1] Эта глава написана кандидатом химических наук В. П. Дядченко.

190 °C

V, 18%

Осуществлен синтез соединения V взаимодействием дилитиевого производного фульвалена (VI) с $FeCl_2$. При этом образуются также олигомерные ферроцены [15].

VI

V, 22%

1,2-Диферроценилферроцен [1,2-терферроценил (VII)] синтезирован из дифферроценилциклопентадиенил-аниона и $C_5H_5—Li^+$ [16].

VII, 10%

Аналогично из 1-ферроценил-3-фенилциклопентадиенильного аниона получены 1-ферроценил-3-фенилферроцен и стереоизомерные 3,3′-дифенил-1,1′-терферроценилы (VIII и IX) [6].

VIII

IX

При действии безводного $CoCl_2$ на дилитиевое производное X получены фосфорсодержащие производные диферроценила XIa и XIб [17].

X

XIa

XIб

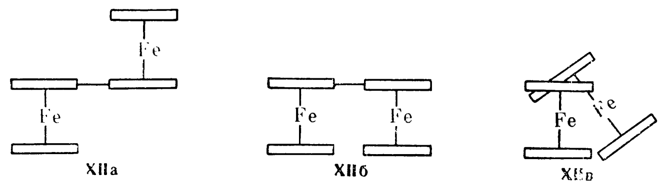
Ди- и полиферроцены получены из ферроценборных кислот [6, 18—20], из литий- [8a, 21—26] и магнийорганических [27] производных ферроценов, из ферроценильных соединений золота [28], меди, серебра [28a] и ртути [4, 29—36], а также при полирекомбинации ферроцена [37]. Эти методы синтеза кратко описаны в гл. 14, 16 и 18.

Если диферроценилы изучены довольно хорошо, то свойства высших олигомеров практически не исследованы.

Для производных диферроценила в настоящее время нет общепринятой номенклатуры. Мы будем пользоваться системой нумерации атомов углерода, предложенной в работе [9].

Аналогичная система нумерации предложена и для 1,1′-диферроцениленa [13].

Диферроценил может быть в трех следующих конформациях [18]:

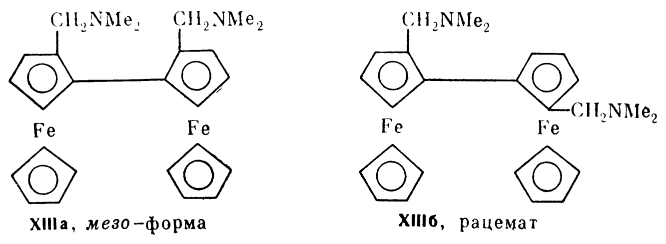


В кристалле молекулы диферроценила имеют зигзагообразную конформацию XIIа. Каждый ферроценильный фрагмент находится в конформации средней между призматической и антипризматической [38]. Аналогичная картина наблюдается и для 1′,6′-диацетилдиферроценила, но конформация каждого сэндвича близка к призматической [39]. 1,1′-Диферроценилен (V) также имеет призматическую конфигурацию [40]. Атомы железа симметрично расположены в центрах ферроцениленовых фрагментов, а расстояние Fe—Fe составляет 3,984 Å, что исключает взаимодействие железо—железо. Расстояния $C_{(1)}$—$C_{(6)}$ и $C_{(1')}$—$C_{(6')}$ совпадают с расстоянием $C_{(1)}$—$C_{(6)}$ для диферроценила (1, 48 Å). Эти данные исключают структуру с сильно искаженными ферроценовыми фрагментами, предложенную для соединения V на основании ПМР-спектра [13].

Между связанными друг с другом C_5H_4-кольцами диферроценила существует сопряжение, что следует из батохромного сдвига полосы, соответствующей π—π-переходу, в диферроцениле (257 *нм*) по сравнению с ферроценом (220 *нм*) [1, 18]. В 2,10-дизамещенных диферроценилах этот переход проявляется в более длинноволновой области, чем в 2,7-производных, что связывают с различной энергией конформаций XIIа—XIIв, а, следовательно, с различной степенью сопряжения в этих соединениях [18].

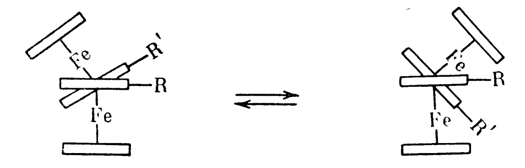
Однако эффект сопряжения в диферроцениле, как и в других производных ферроцена, по-видимому, невелик. Так, более легкую по сравнению с ферроценом окисляемость диферроценила объясняют в основном сильным положительным индуктивным влиянием ферроценила как заместителя [41].

2,7- и 2,10-Дизамещенные диферроценилы могут иметь три стереоизомерные структуры. Отнесение конфигураций было сделано для *бис*-(диметиламинометил)диферроценилов XIII [42].



XIIIа, *мезо*-форма XIIIб, рацемат

При исследовании ИК- и ЯМР-спектров и определении дипольного момента для соединения XIIIa и его производных обнаружено существование равновесия между двумя антропизомерами [42].



Для диферроценила осуществлено ацетилирование хлористым ацетилом в присутствии $AlCl_3$ [4, 6, 43, 44] и уксусным ангидридом в присутствии H_3PO_4 [44, 45], бензоилирование [4, 10] и формилирование по Вильсмейеру [46]. При этом образуется смесь моно-, ди- и полиацилированных диферроценилов. При значительном избытке ацилирующего агента основным продуктом реакции становится 1',6'-диацетилдиферроценил [6, 44].

$$\text{Fc—Fc} + \text{MeCOCl} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{AlCl_3} \text{MeCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{—C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COMe}.$$
$$40\text{—}46\%$$

1,1'-Диферроценилен (V) при бензоилировании по Фриделю—Крафтсу также дает смесь бензоилпроизводных [32].

Изучено конкурентное ацилирование ферроцена и диферроценила [43]. Неожиданно оказалось, что диферроценил труднее вступает в реакцию ацилирования, чем ферроцен. Так, диферроценил возвращается из реакционной смеси с выходом 92%. Это связывают с большей по сравнению с ферроценом нуклеофильностью железа в диферроцениле [43].

Из 2,7- и 2,10-*бис*-(диметиламинометил)диферроценилов получены разнообразные производные диферроценила [18, 42]. Из 2-диметиламинометилдиферроценила получены иодметилат, карбинол и бензоат карбинола [7] (см. гл. 12), а также цианметильное производное и (2-диферроценил)уксусная кислота [22а]. Некоторые реакции осуществлены также для 1'-формил- и 1',6'-диформилдиферроценилов [46].

Специфика диферроценильной системы проявляется в образовании циклического эфира XVI при действии водных растворов кислот или оснований на *бис*-иодметилат XIV.

$CH_2\overset{+}{N}Me_3J^-$ $CH_2\overset{+}{N}Me_3J^-$ $\xrightarrow[\text{или } OH^-]{H^+ + H_2O}$ $CH_2\overset{H}{O}$: CH_2—$\overset{+}{N}Me_3J^-$ ⟶ CH_2—O—CH_2

XIV XV XVI

Образование эфира XVI объясняется [18] внутримолекулярным нуклеофильным замещением в промежуточно получающемся спирте XV.

Различными физико-химическими методами подробно исследовано окисление диферроценила, его производных [47] и высших олигомеров ферроцена (см. гл. 4 раздел II). Как было упомянуто выше, диферроценил окисляется легче, чем ферроцен, что связывают с сильным положительным индуктивным эффектом ферроценильной группы [41].

Диферроценил дает при окислении два катиона — XVII и XVIII:

$$[C_5H_5Fe(III)C_5H_4\text{—}C_5H_4Fe(II)C_5H_5]^+, \quad [C_5H_5Fe(III)C_5H_4\text{—}C_5H_4Fe(III)C_5H_5]^{2+}.$$
$$\text{XVII} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{XVIII}$$

Катион XVII и его замещенные представляют интерес с точки зрения валентного состояния в них атомов железа. Так, в монокатионе XVII методами

мёссбауэровской и рентгеноэлектронной спектроскопии обнаружены атомы железа в степенях окисления +2 и +3 [48, 49]. В то же время в монокатионах 1′,6′-дииоддиферроценила и 1,1′-диферроценилена оба атома железа одинаковы и находятся в промежуточном валентном состоянии [49, 50] (см. гл. 4).

Масс-спектры диферроценила и его производных исследованы в работах [51, 52].

II. ЦИМАНТРЕНИЛФЕРРОЦЕН

Цимантренилферроцен (XIX) впервые был получен при взаимодействии галогенферроценов с цимантренилмедью (выход 22—53%) или -серебром (выход 73%) [53, 54].

$$Fc{-}X + (CO)_3MnC_5H_4{-}M \longrightarrow (CO)_3MnC_5H_4{-}Fc.$$
$$X = Cl,\ Br;\ M = Cu,\ Ag \qquad \text{XIX},\ 22{-}73\%$$

Реакция цимантренилсеребра или -меди с 1,1′-дибромферроценом приводит к 1,1′-дицимантренил- (XX) и 1-бром-1′-цимантренилферроценам (XXI) [55].

$$1,1'\text{-}(BrC_5H_4)_2Fe + (CO)_3MnC_5H_4{-}M \xrightarrow[140\,^\circ C]{CuBr} 1,1'\text{-}[(CO)_3MnC_5H_4C_5H_4]_2Fe + 1\text{-}BrC_5H_4\text{-}Fe\text{-}1'\text{-}C_5H_4C_5H_4Mn(CO)_3$$
$$M = Cu,\ Ag. \qquad \text{XX},\ 9\% \qquad \text{XXI},\ 38\%$$

Позднее было обнаружено, что цимантренилферроцен образуется при нагревании смеси дицимантренилртути и диферроценилртути в присутствии металлического серебра [56].

$$[(CO)_3MnC_5H_4]_2Hg + Fc_2Hg \xrightarrow[265\,^\circ C,\ 15\ \text{час.}]{Ag} \underset{39\%}{\text{XIX}}$$

Цимантренилферроцен и его замещенные получены при действии $CuCl_2$ на эквимольную смесь цимантрениллития и литийферроценов в среде ТГФ—эфир при —70 °С (выходы 30—34%) [22б].

Попытки получить соединение XIX по Ульману из иодцимантрена и иодферроцена не привели к успеху: были синтезированы диферроценил, дицимантренил и цимантрен [56].

Реакцией 2-(диметиламинометил)ферроценилмеди или -серебра с цимантренилмедью или -серебром в ксилоле при 120 °С получен 2-(диметиламинометил)ферроценилцимантрен, который превращен в иодметилат и затем в соответствующий карбинол [6а].

Из бромида XXI синтезированы ацетокси- (XXII) и аминопроизводные (XXIII) цимантренилферроцена [55].

$$\text{XXI} \xrightarrow[\text{спирт}]{(MeCOO)_2Cu} MeCOO{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}C_5H_4Mn(CO)_3 \quad \text{XXII},\ 76\%$$

$$\text{XXI} \xrightarrow{C_6H_4(CO)_2NCu} C_6H_4(CO)_2N{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}C_5H_4Mn(CO)_3\ (37\%) \xrightarrow{N_2H_4\cdot H_2O} H_2N{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}C_5H_4Mn(CO)_3 \quad \text{XXIII},\ 88\%$$

Цимантренилферроцен представляет несомненный интерес с точки зрения сопоставления свойств металлоценов. Цимантренильная группа по отношению к ферроценильной является электроноакцепторной. Такое заключение основано на том, что окисление цимантренилферроцена (XIX) по атому железа затруднено по сравнению с ферроценом [55], а электрофильные реагенты атакуют незамещенное Cp-кольцо ферроценильной группы [57]. При ацетилировании соединения XIX уксусным ангидридом в присутствии H_3PO_4 образуется кетон XXIV.

$$\mathrm{XIX} + (\mathrm{MeCO})_2\mathrm{O} \xrightarrow{H_3PO_4} \mathrm{XXIV},\ 44\%$$

Напротив, металлирование бутиллитием происходит в цимантреновом фрагменте. Из литиевого производного получена соответствующая борная кислота, выделенная в виде ее ангидрида. При взаимодействии с бромидом меди и сулемой этот ангидрид дает бром- и ртутное производные [57].

$$\xrightarrow[\mathrm{THF},\ -40\,^\circ\mathrm{C}]{\mathrm{BuLi}} \quad \mathrm{Li},\ \mathrm{Mn(CO)_3} \quad \xrightarrow[-70\,^\circ\mathrm{C}]{\mathrm{B(OBu)_3}} \quad \mathrm{B(OH)_2},\ \mathrm{Mn(CO)_3} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [\mathrm{Fc{-}C_5H_3(Mn(CO)_3){-}BO}]_3\ 49\% \begin{cases} \xrightarrow{\mathrm{CuBr_2}} \mathrm{Fc{-}C_5H_3(Mn(CO)_3){-}Br}\ \ 64\% \\ \xrightarrow{\mathrm{HgCl_2}} \mathrm{Fc{-}C_5H_3(Mn(CO)_3){-}HgCl}\ \ 76\% \end{cases}$$

Таким образом, в зависимости от характера реагента реакция протекает либо в ферроценовой, либо в цимантреновой части молекулы.

III. ФЕРРОЦЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДРУГИХ НЕБЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ферроценовые производные тропилия XXV и циклопропенилия XXVI получены взаимодействием ферроцена и борфторида тропилия или 3,3-дихлор-1,2-дифенилциклопропена соответственно [58].

$$\mathrm{Fc{-}H} + \mathrm{C_7H_7^+}\,\mathrm{BF_4^-} \xrightarrow{\mathrm{CH_3CN}} \mathrm{Fc{-}C_7H_6^+}\,\mathrm{BF_4^-}\quad \mathrm{XXV}$$

$$\mathrm{Fc{-}H} + \mathrm{Cl_2C_3Ph_2} \xrightarrow[\mathrm{CH_2Cl_2}]{\mathrm{BF_3\cdot Et_2O}} \mathrm{Fc{-}C_3Ph_2^+}\,\mathrm{BF_4^-}\quad \mathrm{XXVI}$$

Аналогично идет реакция ферроцена с молибденовым комплексом тропилия [58]. При этом образуется соль XXVII. Соль XXVII может быть получена также отщеплением гидрид-иона от комплекса XXVIII.

Fc—H + $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+ BF_4^-$ ⟶ $[Fc-C_7H_6Mo(CO)_3]^+ BF_4^-$ ⟵ Fc—C_7H_7Mo(CO)$_3$

XXVII XXVIII

Для катиона ферроценилтропилия возможна валентная таутомерия:

XXVa XXVб

Однако спектр ПМР свидетельствует о том, что этот катион имеет строение XXVa, т. е. положительный заряд сосредоточен на семичленном кольце [58].

Рентгеноструктурное исследование борфторида ферроценилдифенилциклопропенилия (XXVI) показывает, что ферроценовый сэндвич имеет призматическую конформацию [59]. По-видимому, $3dz^2$-орбитали атома железа в катионе XXVI перекрываются с вакантными орбиталями трехчленного кольца. В пользу этого говорят следующие особенности структуры XXVI: трехчленное кольцо наклонено в сторону атома железа; длина С—С-связи, соединяющей трех- и пятичленное кольца, несколько увеличена; атом углерода Ср-кольца, связанный с трехчленным кольцом, слегка отклонен в сторону атома железа.

Восстановление соединений XXV и XXVI боргидридом натрия приводит к смеси изомерных ферроценилциклогептатриенов и дифенилциклопропенов соответственно [58].

При взаимодействии XXV с третичным амином происходит превращение семичленного цикла в шестичленный и образуются арилферроцены XXIX—XXXI. Кроме того, получается ферроценилтропон XXII [60].

$Fc-C_7H_6^+ BF_4^-$ (XXV) + $\ddot{N}R_3$ ⟶ Fc—C_6H_4—CHO (XXIX, 30%) + Fc—C_6H_4(CHO) (XXX, 22%) + Fc—C_6H_5 (XXXI, 32%) + Fc—C_7H_6=O (XXXII, 12%) + $H\overset{+}{N}R_3BF_4^-$.

Предполагают [60], что эта реакция идет через промежуточное образование карбенов XXXIII и XXXIV, которые под действием кислорода дают карбонильные соединения XXIX, XXX и XXXII.

Fc—C_7H_6: (XXXIII) ⇌ Fc—C_6H_4—$\ddot{C}H$ (XXXIV)

Фенилферроцен, вероятно, образуется при декарбонилировании ферроценилтропона (XXXII).

При действии $FeCl_2$ на дилитиевое производное асимм.индацена получено *бис*-асимм.индаценилжелезо XXXV, аналог диферроценилена [61, 62].

$2Li^+$ $\xrightarrow[THF]{FeCl_2}$ Fe Fe

XXXV, 87%

Центросимметричное строение соединения XXXV подтверждено рентгенографическим исследованием [62].

Ферроценовые производные циклопентадиенил-аниона в индивидуальном состоянии не выделены. При синтезе 1,1'- и 1,2-терферроценилов промежуточно получаются 1,2-диферроценил- и 1-ферроценил-3-фенилциклопентадиенил-анионы [6, 16].

При действии бутиллития на соединение XXXVI образуются анион XXXVII и дианион XXXVIII, что подтверждается реакцией соединений XXXVII и XXXVIII с дейтеросерной кислотой [63].

CH_2 Fe CH_2 $\xrightarrow{BuLi}$ [Fe CH_2]$^-$ Li^+ + [Fe]$^{2-}$ $2Li^+$ $\xrightarrow{D_2SO_4}$

XXXVI XXXVII XXXVIII

$\longrightarrow$ D H Fe CH_2 + D H Fe D H

О синтезе ферроценилрутеноценилкетона см. гл. 3, раздел II. A.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Goldberg S. I., Mayo D. W., Alford J. A.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 1708.
2. *Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 1093.
3. *Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1802.
4. *Rausch M. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2080.
5. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976. с. 2831.
6. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 667.

6a. *Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkov Yu. T.* et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 115.
7. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1374.
8. *Kovar R. F., Rausch M. D.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
8a. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Моисеев С. К., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 98.
9. *Goldberg S. I., Matteson R. L.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 323.
10. *Yamakava K., Hisatome M., Sako Y., Ichida S.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 93, p. 219.
11. *Roling P. V., Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 729.
12. *Rausch M. D., Roling P. V., Siegel A.* — J. Chem. Soc. D, 1970, p. 502.
13. *Hedberg F. L., Rosenberg H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1258.
14. *Cowan D. O., Levanda C.* — Ibid., 1972, vol. 94, p. 9271.
15. *Mueller-Westerhoff U. T., Eilbracht P.* — Ibid., p. 9272.
16. *Goldberg S. I., Breland J. G.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 1499.
17. *Eberhard L., Lampin J. P., Mathey F.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. 109.
18. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 3477.
19. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1004.
20. *Slocum D. W., Sugarman D. I.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 3287.
21. *Peet J. H. J., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 407.
22. *Booth D. J., Marr G., Rockett B. W.* — Ibid., 1971, vol. 32, p. 227; *Davison A., Rudie A. W.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1980, vol. 10, p. 391.
22a. *Davison A., Rudie A. W.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 169, p. 69.
22б. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Моисеев С. К., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1171.
23. *Watanabe H., Motojama I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, vol. 39, p. 790.
24. *Huffman J. W., Keith L. H., Asbury R. L.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1600.
25. А. с. 484222 (СССР)/ Василевская Г. К., Касперович Р. А., Сухинина Г. И.; цит. по РЖХим, 1977, 8Н104П.
26. *Kovar R. F., Rausch M. D., Rosenberg H.* — Organometal. Chem. Synth., 1971, vol. 1, p. 173.
27. *Shechter H., Helling J. F.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1034.
28. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 887.
28a. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стахеева Е. Н.* — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, с. 2141; *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Моисеев С. К.* — ДАН СССР, 1980, т. 252, с. 361; *Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Sazonova V. A., Moiseev S. K.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 185, p. C6.
29. *Rausch M. D.* — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 414.
30. *Несмеянова О. А., Перевалова Э. Г.* — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1007.
31. *Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 3337.
32. *Rausch M. D., Kovar R. F., Kraihanzel C. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1259.
33. *Kasahara A., Izumi T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 1256.
34. *Kasahara A., Izumi T., Ohnishi S.* — Ibid., 1972, vol. 45, p. 951.
35. *Neuse E. W., Crossland R. K.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. 344.
36. *Izumi F., Kasahara A.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 1955.
37. *Neuse E. W.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. 387.
38. *Macdonald A. C., Trotter J.* — Acta crystallogr., 1964, vol. 17, p. 872.
39. Bull. Acad. pol. sci., Sér. sci. chim., 1974. wol. 22.
40. *Churchill M. R., Wormald J.* — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 1970.
41. *Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Жарикова Н. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 832.
42. *Schlögl K., Walser M.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, S. 1515.
43. *Goldberg S. I., Crowell J. S.* — J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 996.
44. *Rausch M. D.* — Ibid., 1964, vol. 29, p. 1257.
45. *Yamakawa K., Ishibashi N., Arahawa K.* — Chem. and Pharm. Bull. (Jap.), 1964, vol. 12, p. 119.
46. *Rausch M. D., Gund T. M.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 463.
47. *Levanda C., Bechgaard K., Cowan D. O., Rausch M. D.* — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 2964.
48. *Cowan D. O., Park J., Barber M., Swift P.* — Chem. Communs, 1971, p. 1444.
49. *Morrison W. H., Hendrickson D. N.* — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 2331.
50. *Cowan D. O., Levanda C., Collins R. L.* et al. — Chem. Communs, 1973, p. 329.
51. *Ямагава К., Куру М.* — Бунсэки Кики, Anal. Instrum., 1975, vol. 13, p. 339; РЖХим, 1975, 24Б119.
52. *Hisatome M., Ichida S., Yamakawa K.* — Org. Mass Spectrom., 1976, vol. 11, p. 31.

53. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Клименко Л. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 735.
54. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н.* и др. — ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 1099.
55. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., Бородина Л. С.* — Там же, 1972, т. 207, с. 617.
56. *Kovar R. F., Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1918.
57. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А.*, и др. — ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 356.
58. *Cais M., Eisenstadt A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5468.
59. *Sime R. L., Sime R. J.* — Ibid., 1974, vol. 96, p. 892.
60. *Ashkenazi P., Lupan S., Schwarz A., Cais M.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 817.
61. *Katz T. J., Schulman J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3169.
62. *Katz T. J., Balogh V., Schulman J.* — Ibid., 1968, vol. 90, p. 734.
63. *Katz T. J., Rosenberger M.* — Ibid., 1963, vol. 85, p. 2030.

Глава 14

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

ВВЕДЕНИЕ

Ферроценильные производные металлов $C_5H_5FeC_5H_4—M$, в которых металл связан с углеродом пятичленного кольца, получены для различных непереходных (лития, натрия, калия, магния, ртути, селена, висмута, алюминия, таллия, германия, олова, свинца, мышьяка) и переходных металлов (железа, никеля, палладия, платины, марганца, рения, вольфрама, хрома, урана, титана, ниобия, циркония, гафния, меди, серебра, золота).

Реакционная способность исследована не для всех синтезированных ферроценилметаллов. Довольно хорошо изучены литий-, ртуть- и золотоорганические производные. Литий- и ртутьорганические соединения ферроценового ряда широко применяются для синтеза разнообразных производных ферроцена, в том числе металлоорганических. Это обусловлено доступностью и высокой реакционной способностью этих соединений, а также тем, что в ферроценовом ряду в отличие от бензольного не удается прямым замещением водородов ввести галоген или нитрогруппу. Магниевые производные ферроцена труднодоступны.

Металлоорганические соединения ферроценового ряда, в которых металл связан с углеродом заместителя, немногочисленны. Известны ферроценилметильные производные $C_5H_5FeC_5H_4CH_2—ML_n$ (см. гл. 12, раздел IX), металлированные кетоны, например ферроценоилметильные производные $C_5H_5FeC_5H_4COCH_2—ML_n$ (см. гл. 10, раздел II) и ферроценоилметаллы $C_5H_5FeC_5H_4CO—ML_n$ (см. гл. 10, раздел III и раздел I данной главы).

I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛМЕТАЛЛОВ

Для получения ферроценилметаллов использованы главным образом реакции трех типов: 1) замена водорода ферроценового ядра на металл (металлирование ферроценов), 2) замена лития на металл в литийорганических производных ферроцена; 3) замена ртути на металл в меркурированных ферроценах.

Ферроценовые производные лития, натрия, калия и ртути получаются металлированием ферроцена и замещенных ферроценов (см. гл. 3, разделы VI.A и VI.Б). Недавно осуществлено аурирование ферроцена солями золотосодержащего оксониевого катиона $[(PPh_3Au)_3O]^+X^-$ (см. гл. 3, разделы VI.A и VI.Б). Для производных ферроцена описано металлирование соединениями переходных металлов — палладия, рения, марганца и золота (см. гл. 3, раздел VI.Б).

Литийферроцены использованы для синтеза железо-, никель-, уран-, титан-, ниобий-, цирконий-, гафний-, медь-, серебро-, золото-, олово-, свинец-, таллий- и магнийорганических соединений (см. раздел II данной главы). При взаимодействии литиевых производных ферроцена и метилферроцена с карбонилами хрома, молибдена и вольфрама получены карбеновые комплексы, содержащие ферроценильную группу [1]. Из карбеновых комплексов при действии галогенидов алюминия или BCl_3 получены ферроценилкарбиновые соединения хрома, молибдена и вольфрама [1, 2].

$$FcLi \xrightarrow[2)\ (Et_3O)^+BF_4^-]{1)\ Cr(CO)_6} Fc{-}C(OEt){=}Cr(CO)_5 \xrightarrow{AlBr_3} Fc{-}C{\equiv}Cr(CO)_4Br$$

Ртутьорганические производные ферроценов превращены в ферроценовые соединения железа, палладия, платины, золота, алюминия и селена (см. раздел IV настоящей главы).

Помимо этих трех основных типов реакций, применяемых для получения ферроценилметаллов, известно несколько синтезов, специфичных для отдельных металлов. Так, ферроцениллитий, свободный от примеси дилитийферроцена и ферроцена, готовят из галогенферроценов (см. гл. 9). Ферроценилацетиленид лития, реагируя с *cis*-$(PMe_2Ph)_2PtCl_2$, дает *trans*-$(PMe_2Ph)_2Pt(Cl)(C{\equiv}CFc)$, при действии на это соединение HPF_6 получен катионный карбеновый комплекс платины [2а]. Ферроценовые производные серебра [3] образуются из ферроценборных кислот под действием аммиачного раствора солей серебра (см. гл. 16):

$$C_5H_3(Cl)(B(OH)_2)FeC_5H_5 \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} C_5H_3(Cl)(Ag)FeC_5H_5$$

Железо- и вольфраморганические производные ферроцена получены декарбонилированием соответствующих ферроценоильных соединений [4]:

$$Fc{-}COFe(CO)_2Cp \longrightarrow Fc{-}Fe(CO)_2Cp + CO.$$

Ферроценоильные соединения синтезированы действием карбонилметаллат-анионов на хлорангидрид ферроценкарбоновой кислоты [4]:

$$Fc{-}COCl + NaFe(CO)_2Cp \longrightarrow FcCOFe(CO)_2Cp.$$

Ферроценоилметильные и ферроценилэтильные производные ферроцена получены из карбонилметаллат-анионов, хлорацетилферроцена и β-галогензамещенного этилферроцена соответственно [4, 4а, 4б].

$$Fc{-}COCH_2Cl + NaFe(CO)_2Cp \longrightarrow Fc{-}COCH_2Fe(CO)_2Cp,$$
$$Fc{-}CH_2CH_2Cl + NaFe(CO)_2Cp \longrightarrow Fc{-}CH_2CH_2Fe(CO)_2Cp.$$

Описан ферроценилэтиленовый катионный комплекс π-циклопентадиенилдикарбонилжелеза [4в].

II. РЕАКЦИИ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Литийорганические производные ферроценового ряда вступают в разнообразные реакции замещения и присоединения, типичные для литийорганических соединений других классов. Литийферроцены благодаря их доступности играют значительную роль в синтезе производных ферроцена.

Через моно- и дилитийферроцены получена большая серия различных замещенных ферроценов (табл. 1). Важнейшие из них — ферроценборные и ферроценкарбоновые кислоты — нашли дальнейшее синтетическое применение.

Замена лития на группу $B(OH)_2$ осуществляется действием трибутилбората:

$$Fc{-}Li + B(OBu\text{-}n)_3 \xrightarrow{H_2O} Fc{-}B(OH)_2,$$
$$Fe(C_5H_4Li)_2 + B(OBu\text{-}n)_3 \xrightarrow{H_2O} Fe[C_5H_4B(OH)_2]_2.$$

Таблица 1. Замещенные ферроцены, полученные из моно- и дилитийферроценов

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
H_2O	—H	0,4	[7]
D_2O	$FeC_{10}H_{10-n}D_n$ (см.*)	94	[8]
CO_2	—COOH	40	[9, 10]
	—COOH; 1,1′-$(—COOH)_2$	43; 35	[11—15]
	1,1′-$(—COOH)_2$	98	[16, 17]
CO_2; CH_2N_2	$—CO_2Me$; 1,1′-$(—CO_2Me)$	28; 8	[18, 19]
Ph_2CO	1,1′-$(—CPh_2OH)_2$	80	[16, 20]
O		—	[21]
CH_3 O=	CH_3 HO	65	[22]
O= —CMe_3	HO —CMe_3 (два изомера)	—	[22]
O=	HO	42	[23, 24]
	1,1′-[HO]$_2$	6	[24]
Fc_2CO	$—CFc_2OH$	60	[25]
	$—CFc_2OH$; —C(Fc)(*n*-Bu)OH	53; 7	[26]
PhCHO	—COPh	55	[26a]
FcCHO	—COFc	41	[26a]
p-$MeOC_6H_4CHO$	$—COC_6H_4OMe$	66	[26a]
p-MeC_6H_4CHO	$—COC_6H_4Me$	12	[26a]
p-ClC_6H_4CHO	$—COC_6H_4Cl$	23	[26a]
$MeCOCH{=}CHNMe_2$	—CH=CHCOMe; $C_{32}H_{34}O_5Fe_2 \cdot H_2O$ (см.*)	9; —	[27]
n-$PrCOCH{=}CHNMe_2$	—CH=CHCOPr-*n*; 1,1′-$(—CH{=}CHCOPr)_2$	17; 4	[27]
$PhCOCH{=}CHNMe_2$	—CH=CHCOPh; 1,1′-$(—CH{=}CHCOPh)_2$	21; 7	[27]
$CH_2—CH_2$ O	$—CH_2CH_2OH$	31	[6]
$MeCH—CH_2$ O	$—CH_2CH(OH)Me$	29	[6]
$PhCH—CH_2$ O	$—CH_2CH(OH)Ph$	23	[6]
$CH_2—CH—CH_2Cl$ O	$—CH_2CH—CH_2$; O 1,1′-$[—CH_2CH—CH_2]_2$ O	13; 0,3	[28]

* Аномальные или сложные продукты реакции написаны полностью.

Таблица 1 (продолжение)

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
$EtOCH_2Cl$	$—CH_2OEt$;	10;	[29]
	1,1′-($—CH_2OEt)_2$	—	
$PhCH_2Cl$	H—$(C_5H_4FeC_5H_4)_n$—H (см.*)	42	[30]
EtBr	—Et;	—	[30]
	1,1′-$(—Et)_2$;	—	
	—Fc;	2;	
	$—C_5H_4FeC_5H_4Et$	5	
EtJ	—Et;	15;	[30]
	1,1′-$(—Et)_2$;	12;	
	—Fc;	4;	
	$—C_5H_4FeC_5H_4Et$;	9,5;	
	$—(C_5H_4FeC_5H_4Et)_2$	—	
$CF_3CF{=}CF_2$	$—CF{=}CFCF_3$;	—	[31]
	1,1′-$(—CF{=}CFCF_3)_2$	—	[31]
$CF_2{=}CCl_2$	$—CF{=}CCl_2$	83	[31a]
	1-Cl-1′-$(—CF{=}CCl_2)$	4	[31a]
	1,1′-$(—CF{=}CCl_2)_2$	13	[31a]
$Cl_2C{=}C(CN)_2$	$Fc_2C{=}C(CN)_2$ (см.*);	0,5;	[31б]
	Fc—$CCl{=}C(CN)_2$ (см.*);	1;	
	Fc—$CH{=}C(CN)_2$ (см.*);	1;	
	Fc—CN (см.*)	23	
C_6F_5COCl	—H;	32	[32]
	1,1′-$(—COC_6F_5)_2$	21	
C_6F_5Br	—H;	—	[32]
	$—C_6F_5$	—	
C_6F_6	—H;	—	[32]
	$—C_6F_5$;	—	
	1,1′-$(—C_6F_5)_2$	—	
N_2O	—N=N—Fc	25	[9]
N_2O_4	$—NO_2$	—	[33]
$PrONO_2$	$—NO_2$	—	[34]
$MeONH_2$	$—NH_2$	8	[35]
$PhCH_2ONH_2$	$—NH_2$	1	[36]
PhN=C=O	—C(O)NHPh	9,7	[37]
C_5H_5N	1,1′-$(—\alpha\text{-}C_5H_4N)_2$	30	[16]
	$—\alpha\text{-}C_5H_4N$	32;	[38, 39]
	1,1′-$(—\alpha\text{-}C_5H_4N)_2$	3	
Хинолин	$—\alpha\text{-}C_9H_6N$;	22;	[38, 40]
	1,1′-$(—\alpha\text{-}C_9H_6N)_2$	7	
PhN_3	—N=NNHPh;	57;	[41]
	1,1′-$(—N{=}NNHPh)_2$	24	
p-$MeC_6H_4SO_2N_3$	$—N_3$;	28;	[41]
	1,1′-$(—N_3)_2$	6	
Fc—N_3	—N=NNHFc	—	[41]
Fc—CN	—CO—Fc	59	[25]
$BF_3 \cdot OEt_2$	Fc_2BOH (см.*)	—	[42]
$B(OBu\text{-}n)_3$	$—B(OH)_2$;	57;	[43—46]
	1,1′-$[—B(OH)_2]_2$	15	
Me_2PCl	1,1′-$(—PMe_2)_2$	84	[46a]
Ph_2PCl	1,1′-$(—PPh_2)_2$	57	[46a, 47]

Таблица 1 (продолжение)

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
PhPCl$_2$	(C$_5$H$_4$)Fe(C$_5$H$_4$)>PPh (см.*)	53	[46б, 46в]
(m-FC$_6$H$_4$)$_2$PCl	1,1′-[(m-FC$_6$H$_4$)$_2$P—]$_2$	—	[47а]
(p-ClC$_6$H$_4$)$_2$PCl	1,1′-[(p-ClC$_6$H$_4$)$_2$P—]$_2$	—	[47а]
(p-F$_3$CC$_6$H$_4$)$_2$PCl	1,1′-[p-F$_3$CC$_6$H$_4$)$_2$P—]$_2$	—	[47а]
2,4,6-трифенилфосфинин (Ph, Ph, Ph, P)	—P(C$_5$H$_2$Ph$_2$)(Ph)(H) (Ph, —Ph, Ph, H)	39	[47б]
	1,1′-[—P(C$_5$H$_2$Ph$_2$)(Ph)(H)]$_2$ (Ph, —Ph, Ph, H)	84	[47б]
PhAsCl$_2$	(C$_5$H$_4$)Fe(C$_5$H$_4$)>AsPh (см.*)	34	[46б]
Me$_2$AsJ	1,1′-(—AsMe$_2$)$_2$	54	[46а]
Ph$_2$AsCl	1,1′-(—AsPh$_2$)$_2$	57	[46а]
S	(C$_5$H$_4$—S)Fe(C$_5$H$_4$—S)>S (см.*)	—	[48]
CuBr · PPh$_3$	—Cu	72	[49а]
CuCl$_2$, (CO)$_3$MnC$_5$H$_4$Li	—Fc;	—	[49б]
	—C$_5$H$_4$Mn(CO)$_3$;	—	
	(CO)$_3$MnC$_5$H$_4$C$_5$H$_4$Mn(CO)$_3$		
[CuJ · PBu$_3$]$_4$, O$_2$	—Fc;	52	[7а]
	бисфульвален-диферроцен (Fe, Fe) (см.*)	11	
AgNO$_3$ · 3PPh$_3$	—Ag	67	[49в]
ClAuPPh$_3$	—AuPPh$_3$	81	[49]
Cl$_3$AuPPh$_3$	—AuCl(Fc)PPh$_3$	52	[50]
MgBr$_2$, CO$_2$	—COOH	72	[6]
TlCl; Fc—J	—Tl(Fc)$_2$	30	[51]
BrTi(NMe$_2$)$_3$	—Ti(NMe$_2$)$_3$;	50;	[5]
	1,1′-[—Ti(NMe$_2$)$_3$]$_2$	65	
BrTi(NEt$_2$)$_3$	Ti(NEt$_2$)$_3$;	82;	[5]
	1,1′-[—Ti(NEt$_2$)$_3$]$_2$	73	

Таблица 1 (окончание)

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
Cl_2TiCp_2	$—Ti(Fc)Cp_2$	50	[5a]
Cl_2NbCp_2	$—Nb(Fc)Cp_2$	53	[5a]
Cl_2ZrCp_2	$—Zr(Fc)Cp_2$	—	[5a]
Cl_2HfCp_2	$—Hf(Fc)Cp_2$	—	[5a]
$Cr(CO)_6$; $Et_3^+OBF_4^-$	$—C(OEt)Cr(CO)_5$	79	[1, 2]
$BrFe(CO)_2Cp$	$—Fe(CO)_2Cp$	41	[4]
$CoCl_2$	—Fc;	11;	[7]
	$—C_5H_4FeC_5H_4—Fc$;	5;	
	$—C_5H_4FeC_5H_4Bu$-*n*	6, 5;	
	$—H(—C_5H_4FeC_5H_4—)_n—H$ (см.*)	74	[30]
$CoCl_2$, $PhCH_2Cl$	$—CO—[—(C_{10}H_8Fe)—CO]_n—Fc$	—	[30]
$ClNi(PPh_3)Cp$	$—Ni(PPh_3)Cp$	31	[52]
$ClUCp_3$	$—UCp_3$	75	[53]
	$1,1'$-$(—UCp_3)_2$	60	[54]

Примечание. Синтез ферроценильных производных IVБ группы с помощью моно- и дилитийферроценов см. в гл. 15.

С помощью литийорганических соединений были синтезированы такие важные производные ферроцена, как ферроцениламин, нитро-, фтор-, азоферроцены, ферроценилазид, кремнийорганические соединения и др. (табл. 1).

Заменой лития на другой металл получены различные ферроценилметаллы (табл. 1). Так, из моно- и дилитийферроценов при действии Cp_3UCl получены ферроценильные производные урана $Fc—UCp_3$ и $Fe(C_5H_4UCp_3)_2$ [53, 54]. При реакции ферроцениллития с $BrFe(CO)_2Cp$ образуется соединение, в котором имеется σ-связь C—Fe [4]:

$$Fc—Li + BrFe(CO)_2Cp \longrightarrow Fc—Fe(CO)_2Cp.$$

Моно- и дилитийферроцены реагируют с соединениями титана с образованием σ-ферроценильных производных титана [5, 5a]:

$$Fc—Li — \begin{cases} \xrightarrow{(R_2N)_3TiBr} Fc—Ti(NR_2)_3 \\ \xrightarrow{Cp_2TiCl_2} Fc_2TiCp_2 \end{cases}$$

При взаимодействии ферроцениллития с TlCl в присутствии иодферроцена получен триферроценилталлий [51]:

$$Fc—Li + TlCl + Fc—J \longrightarrow Fc_3Tl.$$

При действии бромистого магния на ферроцениллитий образуется магнийорганическое соединение [6]:

$$Fc—Li + MgBr_2 \longrightarrow Fc—MgBr.$$

Реакции ферроцениллития с $CoCl_2$ или с $[CuJPR_3]_4$ при последующем окислении молекулярным кислородом приводят к диферроценилу [7, 7a]. Взаимодействие $Fe(C_5H_4Li)_2$, Fc—Li и $[CuJPR_3]_4$ после окисления O_2 дает смесь *бис*-фульвалендижелеза, ди- и триферроценилов [7a].

В настоящее время в ферроценовом ряду получено большое количество таких литийорганических соединений, в которых наряду с литием имеются другие заместители. Эти литийферроцены применяются для синтеза разнообразных гомо- и гетероаннулярных дизамещенных ферроценов, а также для получения полизамещенных ферроценов. Наибольшее препаративное

Таблица 2. Ферроценовые соединения, полученные из литийорганических производных монозамещенных ферроценов

Исходное соединение, Fc—R	Реагент	Заместитель R′ в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
Fc—Me	CO_2; CH_2N_2	1′-COOMe;	14;	[18]
		?-1′-$(COOMe)_2$	6	
	$PrONO_2$	1′-NO_2	7	[18]
	C_5H_5N	2-α-C_5H_4N;	2;	[38]
		3-α-C_5H_4N;	28;	
		1′-α-C_5H_4N	—	
Fc—Et	CO_2; CH_2N_2	1′-COOMe;	13;	[18]
		?-1′-$(COOMe)_2$	5	
	$PrONO_2$	1′-NO_2	18 *2	[18]
Fc—Pr-*n*	CO_2; CH_2N_2	1′-COOMe	23	[18]
		?-1′-$(COOMe)_2$	—	
	$PrONO_2$	1′-NO_2	8	[18]
Fc—Pr-*i*	Me_3SiCl	3-$SiMe_3$	—	[19]
	Me_3SiCl (в присутствии спартеина)	3,1′-$[SiMe_3]_2$;	80;	[55, 56]
		3-$SiMe_3$;	2;	
		1′-$SiMe_3$	3	
	CO_2; CH_2N_2 (в присутствии спартеина)	3,1′-$(COOMe)_2$	58	[55, 56]
Fc—Cl	CO_2	2-COOH	18	[57, 58]
	MeJ	2-Me	72	[59]
	D_2O	2-D	96	[59]
	$B(OBu)_3$	2-$B(OH)_2$	62	[3]
	$ClAuPPh_3$	2-$AuPPh_3$	71	[61]
	$ClNi(PPh_3)Cp$	2-$Ni(PPh_3)Cp$	46	[52]
	$CuCl_2$;	2-$C_5H_4Mn(CO)_3$;	—	[49б]
	$(CO)_3MnC_5H_4Li$	$(1,2\text{-}ClC_5H_3FeCp)_2$;	—	
		$(CO)_3MnC_5H_4C_5H_4Mn(CO)_3$	—	
Fc—OMe	Ph_2CO	2-Ph_2COH	26	[62]
	CO_2	2-COOH	70	[62]
	CH_2O	2-CH_2OH	—	[59]
	CO_2; CH_2N_2	2-COOMe	—	[62]
	D_2O	2-D	91	[59]
	$AgNO_3 \cdot 3PPh_3$	2-Ag	46	[60]
	$CuBr \cdot PPh_3$	2-Cu	40	[60]
	$ClAuPPh_3$	2-$AuPPh_3$	43	[61]
	$BrAuPPh_3$	2-$AuPPh_3$	57	[61]
Fc—$C(Ph)_2OH$	CO_2	2-COOH	73	[63]
	MeJ	2-Me	69	[63]
Fc—CH_2NMe_2	MeJ	$CpFeC_5H_3(Me)CH_2N^+Me_3J^-$-1,2	72	[64]
		$CpFeC_5H_3(J)CH_2NMe_2$-1,2	3,3	[65]
	D_2O	2-D; 3-D; 1,1′-D_2	—	[66]
		2-D	—	[59, 67]
		2,5-D_2	—	[68]
	$B(OBu)_3$	2-$B(OH)_2$	92	[59, 69, 70, 95]
	CH_2O	2-CH_2OH	75	[71—74]
	MeCHO	2-CH(OH)Me	70	[75]
	$Me(CH_2)_2CHO$ (MeJ; Na/Hg)	$CpFeC_5H_3(Me)CH{=}CHEt$-1,2	45	[76]

*1 Аномальные или сложные продукты реакции иногда написаны полностью. *2 Выход определен на вступивший в реакцию ферроцен.

Таблица 2 (продолжение)

Исходное соединение, Fc—R	Реагент	Заместитель R′ в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
Fc—CH_2NMe_2	PhCHO	2-COPh	—	[77]
	Me_2CO	2-CMe_2OH	14	[66]
	Ph_2CO	2-CPh_2OH	71	[66, 78]
		3-CPh_2OH; 1′-CPh_2OH; 2,1′-$(CPh_2OH)_2$	13; 10; 45	[66, 78]
	Fc—COMe	2-C(Me)(Fc)OH	30	[71, 75]
	Fc—COPh	2-C(Ph)(Fc)OH	32	[79]
	1) CO_2; 2) MeLi	2,COMe	—	[79a]
	1) CO_2; 2) EtLi	2-COEt	25	[79a]
	PhCN	2-COPh	50	[79a]
	Me_2NCHO	2-CHO	85	[80]
		2-CHNOH	47	[74]
	(тетраметил-п-бензохинон: O, H_3C, CH_3, H_3C, CH_3, O)	2-(HO, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, =O)	42 *2	[81]
	(антрахинон: O, O)	2-(HO, =O)	64 *2	[81]
	(фенантренхинон: O, O)	2-(HO, O=)	21 *2	[81]
	(CO—CO, нафталин)	2-(OH, —C——CO, нафталин)	10 *2	[81]
	(CH_2—CH_2 с мостиком O)	2-CH_2CH_2OH	—	[77]
	Cl_3C—CH—CH_2 (с мостиком O)	2-Cl	—	[82]
	PhNCO	2-CONHPh	31	[66]
	PhCN	2-COPh	58	[66, 83]
	$HgCl_2$	2-HgCl	72	[84]
	(бициклический кетон, O=)	2-(HO)	55	[23]
	C_5H_5N	2-(α-C_5H_4N)	37	[75]
	Me_3SiCl	2-$SiMe_3$	79	[85, 86]

Таблица 2 (продолжение)

Исходное соединение, Fc—R	Реагент	Заместитель R′ в продукте реакции *¹	Выход, %	Литература
Fc—CH_2Ne_2	Me_2SiCl_2	$Me_2Si(1,2\text{-}Me_2NCH_2C_5H_3FeCp)_2$; 2-Si(Bu)$Me_2$	55; 14	[85]
	Me_2SnCl_2	$Me_2Sn(1,2\text{-}Me_2NCH_2C_5H_3FeCp)_2$	—	[87]
	Me_2SnCl_2; *n*-BuLi	2-Sn(Bu)Me_2	85	[88]
	Bu_2SnBr_2; *n*-BuLi	2-$SnBu_3$; $Bu_2Sn(1,2\text{-}CpFeC_5H_3CH_2NMe_2)_2$	88; 8	[88]
	$ClAuPPh_3$	2-$AuPPh_3$	36	[61]
	Fc—CH_2NMe_2·CuJ	2-Cu	62	[89]
	C_2Cl_6	2-Cl	60	[90]
	$FClO_4$	2-F	—	[91]
	AgJ	2-Ag	69	[89а]
	$CuCl_2$; $(CO)_3MnC_5H_4Li$	2-$C_5H_4Mn(CO)_3$; $(1,2\text{-}Me_2NCH_2C_5H_3FeCp)_2$; $(CO)_3MnC_5H_4C_5H_4Mn(CO)_3$	—; —; —	[49б]
	$[CuJPR_3]_4$, Fc—Li	2-Fc	—	[91а]
	$CoCl_2$	2-$(1,2\text{-}CpFeC_5H_3CH_2NMe_2)$ (смесь двух изомеров)	85	[92]
Fc—$CH_2CH_2NMe_2$	D_2O	2,5-D_2	—	[68]
	Ph_2CO	$2CPh_2OH$	68	[93, 94]
	CH_2O	2-CH_2OH	49	[95]
	$B(OBu)_3$	2-$B(OH)_2$	50	[95]
	$CoCl_2$	2-$(1,2\text{-}CpFeC_5H_3CH_2CH_2NMe_2)$ (смесь двух изомеров)	—	[95]
	PhNCO	2-CONHPh	35	[93]
	PhNCS	2-CSNHPh	33	[93]
	PhCN	2-COPh	62	[93]
	C_2Cl_6	2-Cl	30	[93]
	$HgCl_2$	2-HgCl	12	[93]
Fc—CH(Me)NMe_2	CH_2O	2-CH_2OH	58	[96]
	Ph_2CO	2-CPh_2OH	32	[96]
	$ClSiMe_3$	2-$SiMe_3$	61	[96, 96а]
	MeJ	2-Me	66	[96]
	EtJ	2-Et	47	[96]
	Me_2PCl	2-PMe_2; 2,1′-$(PMe_2)_2$	—; —	[96а]
	Ph_2PCl	2-PPh_2;	50	[96а, 96б]
		2,1′-$(PPh_2)_2$	—	[96а]
	$(2\text{-}MeC_6H_4)_2PCl$	2-$P(C_6H_4Me\text{-}2)_2$	—	[96а]
	$(3\text{-}MeC_6H_4)_2PCl$	2-$P(C_6H_4Me\text{-}3)_2$	—	[96а]
	$(3,5\text{-}Me_2C_6H_3)_2PCl$	2-$P(C_6H_3Me_2\text{-}3,5)_2$	—	[96а]
	$(3\text{-}MeOC_6H_4)_2PCl$	2-$P(C_6H_4OMe\text{-}3)_2$	—	[96а]
	Me_3SnCl	2-$SnMe_3$	—	[96а]
	$HgCl_2$	2-HgCl	—	[96в]
Fc— (пиридин-2-ил, N)	H_2O	—(пиридин, N)—Bu	30	[97]
	Ph_2CO	—(пиридин, N)—Bu	9	[97, 98]
		1-(—(пиридин, N)—Bu(H))-2-CPh_2OH	20 (41)	[97, 98]

Таблица 2 (продолжение)

Исходное соединение, Fc—R	Реагент	Заместитель R′ в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
		1-(2-пиридил)-2,1′-$(CPh_2OH)_2$	16	[97, 98]
		1-(6-Bu-2-пиридил)-2,1′-$(CPh_2OH)_2$	5	[97, 98]
	CH_2O	2-CH_2OH	34	[75]
	Me_2NCHO	2-CHO	44	[75, 99]
	PhCN	2-COPh	61	[75]
	$B(OBu)_3$	2-$B(OH)_2$	40	[75]
Fc—(6-Bu-2-пиридил)	$CoCl_2$	(смесь двух изомеров)	37	[92]
Fc—(2-хинолил)	$CoCl_2$	(смесь двух изомеров)	24	[92]
Fc—(4-Bu-4-H-1,4-дигидро-2-хинолил)	$CoCl_2$	(смесь двух изомеров)	22	[92]
Fc—CH_2—N(пирролидин)	Ph_2CO	2-CPh_2OH	32	[100]
Fc—CH_2—N(пиперидин)	Ph_2CO	2-CPh_2OH	83	[100]
Fc—CH_2—N(4-Me-пиперазин)	CO_2; CH_2N_2	2-COOMe	24	[55, 56, 101]
	$ClSiMe_3$	2-$SiMe_3$	57	[55, 56]
	$B(OBu)_3$	2-$B(OH)_2$	—	[55]
Fc—CONHEt	$(MeO)_2SO_2$	$CpFeC_5H_3(Me)CON(Me)Et$-1,2	30	[102]
	$(EtO)_2SO_2$	$CpFeC_5H_3(Et)CONEt_2$-1,2	22	[102]
	$(n\text{-}PrO)_2SO_2$	$CpFeC_5H_3(Pr)CON(Et)Pr$-1,2	8	[102]
	Ph_2CO	2-CPh_2OH	5	[102]
	Me_3SiCl	$CpFeC_5H_3(SiMe_3)CONHEt$-1,2	12	[102]
Fc—CONHPh	D_2O	2-D	—	[103]

Таблица 2 (окончание)

Исходное соединение, Fc—R	Реагент	Заместитель R′ в продукте реакции *[1]	Выход, %	Литература
Fc—SO_2Ph	CO_2	2-COOH	51	[103а]
Fc—CH_2OMe	Ph_2CO	2-CPh_2OH	90	[104]
		1′-CPh_2OH; 2-CPh_2OH	40; 38	[103]
Fc—CH_2OEt	Ph_2CO	2-CPh_2OH	62	[104]
Fc—CH(Me)OMe	Ph_2CO	2-CPh_2OH; 3-CPh_2OH; 1′-CPh_2OH	—; —; —	[103]
Fc—P(O)(Ph)Fc	$ClSiMe_3$	$(CpFeC_5H_3SiMe_3\text{-}1,2)_2P(O)Ph$	43	[105]
	Br_2	$(CpFeC_5H_3Br\text{-}1,2)_2P(O)Ph$	18	[105]
	CO_2	$(CpFeC_5H_3COOH\text{-}1,2)_2P(O)Ph$	72	[105]
	PhCHO	-CH(Ph)OH	30	[105]
	PhCH=NPh	-CH(Ph)NHPh	15	[105]
	Bu_2SnCl_2	[structure: Y, P, O, Ph, Fe, Fe] Y = $SnBu_2$	10	[105]
	Me_2SiCl_2	Y = $SiMe_2$	10	[105]
	Ph_2SiCl_2	Y = $SiPh_2$	25	[105]
	PhCOOEt	Y = C(Ph)OH	50	[105]
	$CoCl_2$	[structure: Ph, O, P, Fe, Fe]	15	[105]
Fc—PPh_2	H_2O	1′-H	80	[46б]
	Me_3SnCl	1′-$SnMe_3$	80	[46б]
	Ph_2PCl	1′-PPh_2	79	[46б]
	Me_3SiCl	1′-$SiMe_3$	98	[46б]
Fc—$AsPh_2$	H_2O	1′-H	73	[46б]
	Ph_2PCl	1′-PPh_2	67	[46б]
Fc—$SiMe_3$	H_2O	-H	53	[149]
	CO_2	1′-COOH	78	[149]
	CH_2O	1′-CH_2OH	51	[149]
	Me_2NCHO	1′-CHO	43	[149]
	MeCN	1′-COMe	27	[149]
	PhCN	1′-COPh	66	[149]
	Ph_2CO	-CPh_2OH	64	[149]
	[structure: anthraquinone, O, O]	1′-[structure: OH, Fc, OH]	25	[149]
	C_5H_5N	1′-α-C_5H_4N	21	[149]
	Хинолин	1′-α-C_9H_6N	28	[149]

значение имеет получение таким способом гомоаннулярных 1,2-дизамещенных ферроценов. Так, в 1,2-литий(диметиламинометил)ферроцене осуществлена замена лития на $B(OH)_2$, $AuPPh_3$, $SnBu_3$, $HgCl$, SiR_3 и др. (табл. 2), в том числе литийорганическое соединение превращено в медьорганическое:

$$C_5H_3(CH_2NMe_2)(Li)FeC_5H_5 + Fc{-}CH_2NMe_2 \cdot CuJ \longrightarrow C_5H_3(CH_2NMe_2)(Cu)FeC_5H_5$$

Из 1,2-литийхлорферроцена получены 1,2-хлорферроценилборная и 1,2-хлорферроценилкарбоновая кислоты, золотоорганическое соединение, 1,2-хлор(метил)ферроцен, а также никельорганическое производное с σ-связью Ni—C (табл. 2).

$$C_5H_3(Cl)(Li)FeC_5H_5 + ClNi(PPh_3)Cp \longrightarrow C_5H_3(Cl)(Ni(PPh_3)Cp)FeC_5H_5$$

Литиевое производное 1,2-хлор(метил)ферроцена использовано для получения 1,3-дизамещенных ферроценов, которые образуются в результате дехлорирования 1,2,3-тризамещенных ферроценов.

$$C_5H_2(Me)(Cl)(Li)FeC_5H_5 \xrightarrow{Ph_2CO} C_5H_2(Me)(Cl)(CPh_2OH)FeC_5H_5 \xrightarrow[100\,^\circ C,\ \text{толуол}]{Na} C_5H_3(Me)(CPh_2OH)FeC_5H_5$$

Из гетероаннулярных литий(алкил)ферроценов синтезированы алкилкарбоновые кислоты и нитроалкилферроцены.

$$RC_5H_4FeC_5H_4{-}COOH \xleftarrow{CO_2} RC_5H_4FeC_5H_4{-}Li \xrightarrow{n\text{-}PrONO_2} RC_5H_4FeC_5H_4{-}NO_2$$

Многостадийным синтезом из 1,1′-дихлорферроцена получен декахлорферроцен. Полихлорферроцены металлируют бутиллитием, а затем заменяют литий на хлор действием гексахлорэтана (см. табл. 3).

$$(C_5Cl_4Li)_2Fe \xrightarrow{Cl_3CCCl_3} Fe(C_5Cl_5)_2.$$

Литиевые производные диметиламинометил-, пиридил- и хинолилферроцена использованы для синтеза ряда замещенных диферроценилов (см. табл. 2).

III. РЕАКЦИИ НАТРИЙ- И КАЛИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Обмен натрия в натрийферроценах на другие группы не имеет препаративного значения. Описано превращение моно- и динатрийферроценов и натрий(алкил)ферроценов в соответствующие ферроценкарбоновые кислоты и в кремнийферроцены (табл. 4, 5).

Описаны реакции калиевых производных метилферроцена с CO_2 [19]. 1,1′-Дикалийферроцен превращен в $Fe(C_5H_4D)_2$ действием D_2O [19а].

Таблица 3. Ферроценовые соединения, полученные из литиевых производных ди- и полизамещенных ферроценов

$$FeC_{10}H_{10-n}R_n \xrightarrow{BuLi} FeC_{10}H_{10-n-m}R_nLi_m \xrightarrow{R'Y} FeC_{10}H_{10-n-m}R_nR'_m$$

Заместители в исходном соединении $FeC_{10}H_{10-n}R_n$	Реагент	Заместители R′ в продукте реакции *¹. $FeC_{10}H_{10-n-m}R_nR'_m$	Выход, %	Литература
1,1′-$(Cl)_2$	D_2O	2-D	95	[106a]
	C_2Cl_6	2,2′-$(Cl)_2$	83	[106, 107]
	$ClAuPPh_3$	2-$AuPPh_3$	74	[106a]
	$BrMn(CO)_5$	2-$Mn(CO)_5$	49	[106a]
	$JFe(CO)_2Cp$	2-$Fe(CO)_2Cp$	32	[106a]
	$ClIr(CO)(PPh_3)_2$	2-$Ir(CO)(PPh_3)_2$	10	[106a]
	Cl_2TiCp_2	Cl, Fe, Cl, $TiCp_2$, 2 (структурная формула)	59	[106a]
1,2-$(Cl)_2$	C_2Cl_6	3-Cl	86	[107]
1,2,3-$(Cl)_3$	C_2Cl_6	4-Cl	80	[107]
1,2,3,4-$(Cl)_4$	C_2Cl_6	5-Cl	70	[107]
1,2,1′,2′-$(Cl)_4$	C_2Cl_6	3,3′-$(Cl)_2$	66	[106, 107]
1,2,3,4,5-$(Cl)_5$ (см. *²)	CO_2	5-COOH	97	[107]
	J_2	5-J	98	[107]
1,2,3,1′,2′,3′-$(Cl)_6$	C_2Cl_6	4,4′-$(Cl)_2$	12	[107]
1,2,3,4,1′,2′,3′,4′-$(Cl)_8$	C_2Cl_6	5,5′-(Cl_2)	85	[107]
1-Me-2-Cl	Ph_2CO	3-CPh_2OH	36	[108]
	MeJ	3-Me	—	[108]
	H_2O	$CpFeC_5H_3ClMe$-1,2; $CpFeC_5H_3MeBu$-1,2; $CpFeC_5H_3MeBu$-1,3	52; 5; 3	[82]
	D_2O	$CpFeC_5H_2MeClD$-1,2,3	87	[82]
	CO_2	$CpFeC_5H_2MeClCOOH$-1,2,3	—	[82]
1,1′-$(OMe)_2$	CO_2	2-COOH	26	[62]
1,1′-$(CH_2NMe_2)_2$	Ph_2CO	-CPh_2OH (смесь шести изомеров)	62	[78]
1-PPh_2-2-CH_2NMe_2	CH_2O	3-CH_2OH	91	[47]
	Ph_2CO	3-CPh_2OH	94	[47]
	PhCN	3-COPh	—	[47]
1-CH_2NMe_2-2-CPh_2OH	Ph_2CO	1′-CPh_2OH	33	[66]
1,1′-$(CH_2NMe_2)_2$-2-CPh_2OH	Ph_2CO	2′-CPh_2OH	23	[78]
1-CH(Me)NMe_2-2-PPh_2	Ph_2PCl	5-PPh_2	—	[96a]
1-CH(Me)NMe_2-2-$SiMe_3$	Ph_2PCl	5-PPh_2	—	[96a]
1-CH(Me)NMe_2-2-$SnMe_3$	Ph_2PCl	CH(Me)NMe_2, CH(Me)NMe_2, P, Ph, Fe, Fe (структурная формула)	—	[96a]
CPh_2, O, C, O, Fe (структурная формула) (см. *³)	H_2O			

*¹ Аномальные или сложные продукты реакции написаны полностью. *² При действии *н*-бутиллития происходит замена хлора на литий. *³ Металлирование проводилось фениллитием.

Таблица 3 (окончание)

Заместители в исходном соединении $FeC_{10}H_{10-n}R_n$	Реагент	Заместители R′ в продукте реакции *[1], $FeC_{10}H_{10-n-m}R_nR'_m$	Выход, %	Литература
		CPh_2OH CPh_2OH Fe	97	[63]

Таблица 4. Замещенные ферроцены, полученные из моно- и динатрийферроценов

Реагент	Заместители в продукте реакции	Выход, %	Литература
CO_2	-COOH;	5	[109]
	1,1′-$(COOH)_2$	54	[109]
	1,1′-$(COOH)_2$	30	[109]
CO_2; $MgBr_2$	1,1′-$(COOH)_2$	68	[110]
CO_2 (см. *)	1,1′-$(COOH)_2$	42	[20]
CO_2; CH_2N_2	-COOMe;	—	[19]
	1,1′-$(COOMe)_2$	—	
Me_3SiCl	-$SiMe_3$	10	[109, 109a]
	1,1′-$(SiMe_3)_2$	90	[109a, 111, 112]
$Me_2EtSiCl$	1,1′-$(SiMe_2Et)_2$	—	[111]
$(n\text{-}Pr)_3SiCl$	1,1′-$(SiPr_3)_2$	—	[111, 112]
Et_3SiCl	-$SiEt_3$;	8;	[112, 113]
	1,1′-$(SiEt_3)_2$;	12;	
	(-$SiEt_3)_3$	2	
Ph_3SiCl	-$SiPh_3$;	10;	[109]
	1,1′-$(SiPh_3)_2$	23	
$(n\text{-}C_6H_{13})_3SiBr$ (см. *)	-$Si(C_6H_{13})_3$;	0,5;	[17]
	1,1′-$[Si(C_6H_{13})_3]_2$	8	
Ph_3GeBr	-$GePh_3$;	3,5;	[109]
	1,1′-$(GePh_3)_2$	12	

Примечание. Металлирование проводилось *н*-амилнатрием.
* Металлирование проводилось фенилнатрием.

Таблица 5. Ферроценовые соединения, полученные из натриевых производных замещенных ферроценов

Исходное соединение $FeC_{10}H_{10-n}R_n$	Реагент	Заместитель R′ в продукте реакции $FeC_{10}H_{10-n-m}R_nR'_m$	Литература
Fc—Me	Me_3SiCl	2,1′-$(SiMe_3)_2$;	[19]
		3,1′-$(SiMe_3)_2$	
	Et_3SiCl	—$SiEt_3$;	[113]
		$(—SiEt_3)_n$	
	Et_3SiBr	1′-$SiEt_3$;	[19]
		3-$SiEt_3$;	
		2,1′-$(SiEt_3)_2$;	
		3,1′-$(SiEt_3)_2$	

Таблица 5 (окончание)

Исходное соединение $FeC_{10}H_{10-n}R_n$	Реагент	Заместитель R′ в продукте реакции $FeC_{10}H_{10-n-m}R_nR'_m$	Литература
Fc—Et	CO_2; CH_2N_2	1′-COOMe; 2,1′-$(COOMe)_2$	[19]
	Me_3SiCl	2,1-$(SiMe_3)_2$; 3,1′-$(SiMe_3)_2$	[19]
	Et_3SiBr	1′-$SiEt_3$; 2,1′-$(SiEt_3)_2$; 3,1′-$(SiEt_3)_2$	[19]
Fc—Pr-*i*	CO_2; CH_2N_2	2,1′-$(COOMe)_2$; 3,1′-$(COOMe)_2$	[19]
	Me_3SiCl	3-$SiMe_3$; 1′-$SiMe_3$; 2,1′-$(SiMe_3)_2$; 3,1′-$(SiMe_3)_2$	[19]
	Et_3SiCl	—$SiEt_3$; $(—SiEt_3)_n$	[113]
Fc—Bu-*t*	CO_2; CH_2N_2	2,1′-$(COOMe)_2$; 3,1′-$(COOMe)_2$	[19]
	Me_3SiCl	1′-$SiMe_3$; 3-$SiMe_3$; 2,1′-$(SiMe_3)_2$; 3,1′-$(SiMe_3)_2$	[19]
	Et_3SiCl	—$SiEt_3$; $(—SiEt_3)_n$	[113]
$Fe(C_5H_4Me)_2$	CO_2	?,?-$(COOH)_2$	[110]
	CO_2; CH_2N_2	?,?-$(COOMe)_2$	[110]

Примечание. Металлирующий реагент — *н*-амилнатрий. Выходы в большинстве работ не указаны.

Таблица 6. Замещенные ферроцены, полученные из хлористой ферроценилртути

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
HCl	—H	100	[12, 114]
NaJ	—Hg—Fc	99	[14]
$Na_2S_2O_3$	—Hg—Fc	100	[12]
Na_2SnO_3	—Hg—Fc	70	[14]
Na, C_2H_5OH	—H	99	[14]
Cl_2	—HgCl · Cl_2	100	[115]
$CuCl_2$	—Cl	58	[116]
Br_2	—Br	—	[117]
Br_2 (—20 °C)	—HgCl · Br_2	100	[115]
Fc_2Hg · Br_2	—HgCl · Br_2	100	[115]
J_2	—J	75	[45, 115, 117]
Cl_3CCHO, $AlCl_3$	—$CH(OH)CCl_3$	25	[109б]
CH_2—CO | >NBr | CH_2—CO (N-бромсукцинимид)	—Br; —Hg—Fc; —Hg—Br; —H	57; 18; 4; 8	[118]
$CH_3CONHBr$	—Br; —H	48; 5	[118]

Таблица 6 (окончание)

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
$C_5H_5N \cdot HBr_3$	—Br; —H	58; 42	[118]
CH_2—CO | >NJ CH_2—CO	—J; —Hg—J	85; —	[118]
$Cl_2C{=}C(CN)_2$	—C(Cl)=C(CN)$_2$; —CH=C(CN)$_2$	10; 7	[31б]
$(F_3C)_2C{=}C(CN)_2$	—C(F_3C)=C(CN)$_2$	2	[31б]
$(NC)_2C{=}C(CN)_2$	—C(CN)=C(CN)$_2$	—	[118а]
CH_3COCl	—H; $(C_5H_5)_2Fe^+$ (см. *)	— —	[14]
$C_6H_4\langle(CO)_2\rangle NCu$	—N$\langle(CO)_2\rangle C_6H_4$	4	[116]
Me_3SiCl	—H; $(C_5H_5)_2Fe^+$ (см. *)	— —	[14]
$Me_3SiSiMe_2Cl$	—$SiMe_2SiMe_3$	7	[119]
$Me_3SiSiMe(Et)Cl$	—SiMe(Et)$SiMe_3$	18	[119]
$Me_3SiSiMeCl_2$	—SiMe(Fc)$SiMe_3$	18	[119]
EtLi; H_2O	—H	82	[120]
EtLi; CO_2	—COOH	64	[109, 120]
BuLi; CO_2	—COOH; —H	50 25	[109]
BuLi; $MgBr_2$	—COOH	72	[109б]
BuLi; CH_2—CH_2 (\O/)	—CH_2—CH_2—OH	31	[109б]
BuLi; MeCH—CH_2 (\O/)	—CH_2CH(OH)Me	29	[109б]
BuLi; PhCH—CH_2 (\O/)	—CH_2CH(OH)Ph	23	[109б]
PhLi; CO_2	—COOH	58	[109]
EtLi; Ph_2CO	—CPh_2OH; —H	65; 4	[109, 120]
EtLi; Me_3SiCl	—$SiMe_3$	54	[109]
EtLi; Ph_3SiCl	—$SiPh_3$	66	[109, 120]
$Cu(SeCN)_2$	—SeSe—Fc; —SeCN	38 54	[121]
Fc—SeCN	—Se—Fc	100	[121]
Li—C—C—Ph (\O/ $B_{10}H_{10}$)	—Hg—C—C—Ph (\O/ $B_{10}H_{10}$)	30	[121а]
$AlMe_3$	—Al_2Me_4Cl	—	[122]
BCl_3	—BCl_2	71	[123]
$CH_2{=}CHR$; Li_2PdCl_4	—CH=CHR; —Fc	— —	[124, 125]
CO; Li_2PdCl_4	—COOMe; —Fc; —COFc	32; 11; 31	[126]
$Pt(PPh_3)_4$	—Pt$(PPh_3)_2$Cl	—	[126а]
BuLi; $Cr(CO)_6$; $Me_3\overset{+}{O}BF_4^-$	—C(OMe)Cr$(CO)_5$	47	[2]
BuLi; $Cr(CO)_6$; $Et_3\overset{+}{O}BF_4^-$	—C(OEt)Cr$(CO)_5$	47	[2]
BuLi; $W(CO)_6$; $Et_3\overset{+}{O}BF_4^-$	—C(OEt)W$(CO)_5$	40	[2]
BuLi; $MeC_5H_4Mn(CO)_3$; $Me_3\overset{+}{O}BF_4^-$	—C(OMe)Mn$(CO)_2C_5H_4$Me	5	[2]

* Продукт реакции написан полностью.

Таблица 7. Замещенные ферроцены, полученные из диферроценилртути

Реагент	Заместитель в продукте реакции	Выход, %	Литература
HCl	—H	100	[114]
CCl_4	—HgCl;	57;	[127]
	—H	22	
C_3F_7J	1,1'-$(C_3F_7)_2$;	—	[128]
	—C_3F_7	—	
Ph_3CCl	—CPh_3	18	[129]
MeCOCl	—COMe;	1;	[129]
	—H	94	
$PhSO_2J$	—SO_2Ph;	22;	[129]
	—H	—	
Fc—SO_2Cl	—SO_2—Fc;	27;	[127, 129]
	—H	6	
BuLi; CO_2	—COOH;	43;	[109]
	—H	19	
	—COOH	73	[130]
Ph_2Hg	—Ph;	45;	[130]
	—Fc;	—	
	—H;	—	
	—Ph_2	—	
$(o\text{-}PhC_6H_4)_2Hg$	—$C_6H_4Ph\text{-}o$;	6;	[130]
	—H;	—	
	$(—C_6H_4Ph\text{-}o)_2$	—	
$(m\text{-}PhC_6H_4)_2Hg$	—$C_6H_4Ph\text{-}m$;	22;	[130]
	—H;	—	
	$(—C_6H_4Ph\text{-}m)_2$	—	
$(p\text{-}PhC_6H_4)_2Hg$	—$C_6H_4Ph\text{-}p$;	20;	[130]
	—H;	—	
	$(—C_6H_4Ph\text{-}p)_2$	—	
Na	—H	10	[127]
Ag	—H;	68;	[130]
	—Fc	61	
Pd	—H;	6;	[131]
	—Fc;	3;	
	—$(C_{10}H_8Fe)_n$—Fc	—	
$CuCl_2$	—H;	5—7;	[127]
	—Cl;	—	
	—HgCl	41	
$SnBr_2$	—Sn(Fc)Br_2	80	[132]
$SnCl_2$	—Sn(Fc)Cl_2	69	[132—134]
	—H	16	[127]
$(SnMe_3)_2$	—$SnMe_3$	52	[134]
$(SnEt_3)_2$	—$SnEt_3$	35	[134]
$(SnBu_3)_2$	—$SnBu_3$	53	[134]
$(CNS)_2$	—SCN	23	[135]
$(CNS)_2$; $Na_2S_2O_3$	—SS—Fc;	15;	[129]
	—H	25	
$SeBr_4$; $Na_2S_2O_3$	—Se—Fc	21	[129]
$SeCl_2$	—Se—Fc	21	[121]
$JFe(CO)_2Cp$	—$Fe(CO)_2Cp$	51 (см. *)	[4, 136]
$Hg[C_5H_4Mn(CO)_3]_2$	—$C_5H_4Mn(CO)_3$	39	[137]
Br_2	—Br;	47;	[115]
	—HgBr	9	
$MeAuPPh_3$; HBF_4	—$[AuPPh_3]_2^+BF_4^-$	78	[138]

* Выход определен на вступившую в реакцию диферроценилртуть.

Таблица 8. Замещенные ферроцены, полученные из димеркурированного ферроцена

Димеркурированный ферроцен $(HgX)_2C_{10}H_8Fe$	Реагент	Заместитель в продукте реакции *1	Выход, %	Литература
1,2-$(HgCl)_2C_{10}H_8Fe$	BuLi; CO_2	1,2-$(COOH)_2$; —COOH	—	[139]
1,1′-$(HgCl)_2C_{10}H_8Fe$	HCl	—H	100	[12]
	Br_2	1,1′-$(Br)_2$	—	[117]
	J_2	1,1′-$(J)_2$	25	[117]
	$CuCl_2$	1,1′-$(Cl)_2$	17	[116]
	$Cu(SCN)_2$	1,1′-$(SCN)_2$	6	[116]
	CH_2—CO ⟩NJ CH_2—CO	1,1′-$(J)_2$	42	[118]
	CCl_4	$Cl_3C(C_5H_4FeC_5H_4CCl_2)_nCl$	66	[140]
	$C_2H_2Br_4$	$Br(CHBrCHBrC_5H_4FeC_5H_4)_3HgBr$	95	[140]
	Me_2SiCl_2	$ClHg(C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2)_2Cl$	97	[140, 141]
	EtLi; CO_2	1,1′-$(COOH)_2$	44	[109]
	EtLi; Me_3SiCl	1,1′-$(SiMe_3)_2$; —$SiMe_3$	36; 8	[109]
	NaJ	$[—C_5H_4FeC_5H_4Hg—]_n$	—	[109в]
	$Na_2S_2O_3$	$[—C_5H_4FeC_5H_4Hg—]_n$	—	[109в]
	CH_2=CHR; Li_2PdCl_4 (см. *2)	1,1′-$(CH=CHR)_2$; Fc—Fc	—	[124]

*1 Иногда продукт реакции сложного строения написан полностью. **2 Реакция проведена с восемью непредельными соединениями.

Таблица 8 (окончание)

Димеркурированный ферроцен $(HgX)_2C_{10}H_8Fe$	Реагент	Заместитель в продукте реакции *[1]	Выход, %	Литература
1,1'-$(HgCl_2)C_{10}H_8Fe$	CO; Li_2PdCl_4	1,1'-$(COOMe)_2$; Fc—Fc; O, C, Fe, Fe, C, O	37; — 29	[126]
	Fc—HgCl; Li_2PdCl_4	Fc—$(C_5H_4FeC_5H_4)_n$—Fc ($n = 0 \div 4$); Fe, Fe	1—8; 3—6	[142]
1,1'-$(HgBr)_2C_{10}H_8Fe$	$CuBr_2$	1,1'-$(Br)_2$	36	[116]
	$C_2H_2Br_4$	$Br(CHBrCHBrC_5H_4FeC_5H_4)_2CHBrCHBr_2$	46	[140]
	$BrCH_2CHPhBr$	CH_2—CHPh, Fe, Fe, HgBr, HgBr	75	[140]
	$BrCH_2CH(OCOMe)Br$	$BrHgC_5H_4FeC_5H_4CH(OCOMe)CH_2Br$	75	[140]
	$BrCH_2CH(CN)Br$	$BrHgC_5H_4FeC_5H_4CH_2CH(CN)Br$	67	[140]

Таблица 9. Ферроценовые соединения, полученные из ртутьорганических производных замещенных ферроценов

Ртутьорганическое соединение	Реагент	Группа в продукте реакции, заместившая HgX	Выход, %	Литература
$C_5H_5FeC_5H_3(COMe)HgCl$-1,2	J_2	2-J	82	[143]
$C_5H_5FeC_5H_3(COOMe)HgCl$-1,2	J_2	2-J	86	[143]
$C_5H_5FeC_5H_3(CHO)HgCl$-1,2	J_2	2-J	79	[143]
$C_5H_5FeC_5H_3(CH_2NMe_2)HgCl$-1,2	BuLi; Ph_2CO	2-CPh_2OH	87	[84]
	CH_2—CO NJ CH_2—CO	2-J	40	[84]
	$Pd_2(DBA)_3C_6H_6$	CH_2, NMe_2, Pd, Fe, Cl, 2 (см.*)	57	[144]
$C_5H_5FeC_5H_3(CHMeNMe_2)HgCl$-1,2	$Pd_2(DBA)_3C_6H_6$	Me, CH, NMe_2, Pd, Fe, Cl, 2 (см.*)	—	[96в]
$C_5H_5FeC_5H_3(CH_2CH_2NMe_2)HgCl$-1,2	J_2	2-J	41	[95]
$ClC_5H_4FeC_5H_4HgCl$	HCl	—H	—	[145]
	J_2	1′-J	64	[46]
	$Na_2S_2O_3$	$Hg(C_5H_4FeC_5H_4Cl)_2$ (см.*)	95	[146]

* Аномальные или сложные продукты реакции написаны полностью.

Таблица 9 (окончание)

Ртутьорганическое соединение	Реагент	Группа в продукте реакции, заместившая HgX	Выход, %	Литература
$BrC_5H_4FeC_5H_4HgCl$	HCl	—H	—	[145]
$MeCOOC_5H_4FeC_5H_4HgCl$	J_2	1'-J	90	[143]
$MeCOC_5H_4FeC_5H_4HgCl$	J_2	1'-J	83	[143]
$OHCCH{=}CClC_5H_4FeC_5H_4HgCl$	$(CH_2CO)_2NJ$	1'-J	98	[147]
$Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4HgCl$	$CuCl_2$	1'-Cl	80	[148]
	$CuBr_2$	1'-Br	71	[148]
	$Cu(SCN)_2$	1'-SCN	34	[148]
	$PhSO_2Cu$	1'-SO_2Ph	90	[148]
	J_2	1'-J	77	[148]
	$Na_2S_2O_3$	$Hg(C_5H_4FeC_5H_4SiMe_3)_2$ (см. *)	99	[148]
	BuLi	1'-Li	53	[149]
$BrC_5H_4FeC_5H_4HgBr$	J_2	1'-J	76	[46]
	$Na_2S_2O_3$	$Hg(C_5H_4FeC_5H_4Br)_2$ (см. *)	94	[46]
$(C_5H_5FeC_5H_3J)_2Hg$-1,2	BuLi; CO_2	1,2-$(COOH)_2$	52	[139]
	J_2	2-J	100	[139]
	D_2O; $AlCl_3$	2-D	67	[139]
$(ClC_5H_4FeC_5H_4)_2Hg$	HCl	1'-H	—	[150]
	J_2	1'-J	64	[146]
	$MeAuPPh_3$; HBF_4	1'-$(AuPPh_3)_2BF_4$	83	[151]
$(BrC_5H_4FeC_5H_4)_2Hg$	HCl	1'-H	—	[150]
	J_2	1'-J	76	[146]
	$MeAuPPh_3$; HBF_4	1'-$(AuPPh_3)_2BF_4$	84	[151]
$(MeOC_5H_4FeC_5H_4)_2Hg$	HCl	1'-H	—	[150]
	$MeAuPPh_3$; HBF_4	1'-$(AuPPh_3)_2BF_4$	62	[151]
$(MeOCOC_5H_4FeC_5H_4)_2Hg$	HCl	1'-H	—	[150]
$(MeOOCC_5H_4FeC_5H_4)_2Hg$	HCl	1'-H	—	[150]
	$MeAuPPh_3$; HBF_4	1'-$(AuPPh_3)_2BF_4$	82	[151]

IV. РЕАКЦИИ РТУТЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нуклеофильность атома углерода, связанного со ртутью, в ферроценовых производных выше, чем в бензольном ряду. Скорость протолиза диферроценилртути соляной кислотой в водном диоксане в 6 раз выше скорости протолиза ди-*п*-анизилртути в тех же условиях [114]. Атом ртути в ртутных производных ферроцена легко замещается на другие группы при действии электрофильных реагентов (табл. 6—9).

Ртутные производные ферроценов применены для синтеза различных замещенных ферроценов, в том числе ферроценовых производных ряда металлов (железа, палладия, платины, золота, алюминия, селена, олова, лития). С помощью ртутных производных впервые были получены моно-, ди- и полигалогенферроцены [117], ферроценилсульфоны [129], цимантренилферроцен [137]. Осуществлена замена ртути на —SCN, $—OCOCH_3$, $—BCl_2$, $—CPh_3$, фталимидную и другие группы (табл. 6—8). Исследовано взаимодействие ртутных производных ферроцена с хлористым ацетилом [129] и триметилхлорсиланом [14].

Хлористая ферроценилртуть реагирует с галогенами различно в зависимости от природы галогена При действии на хлористую ферроценилртуть брома или хлора в хлористом метилене при —20 °С происходит присоединение одной молекулы галогена к ртутному соединению и образуются комплексы:

$$Fc—HgCl + Hal_2 \longrightarrow [Fc—HgCl]Hal_2. \qquad Hal = Cl,\ Br.$$

Эти комплексы окрашены в синий цвет, нерастворимы в воде и органических растворителях, устойчивы на воздухе. Мёссбауэровские спектры этих комплексов показывают, что железо находится в них в ферроцениевом состоянии. В ЭПР-спектре наблюдается сигнал, свидетельствующий о наличии неспаренных электронов. Магнитная восприимчивость комплекса с бромом равна 2,78 μB, следовательно, в соединении имеется два неспаренных электрона. На основании изложенных свойств для комплексов хлористой ферроценилртути с хлором и бромом предложена структура соли ферроцения с радикал-анионом галогена, координированным на атоме ртути [115]:

$$[C_5H_4—HgCl]\,Fe^+\,[C_5H_5] \cdots Hal_2^- \qquad Hal = Br,\ Cl.$$

При взаимодействии хлористой ферроценилртути с иодом в тех же условиях первоначально также выпадает синий осадок, но он неустойчив и быстро разлагается с образованием иодферроцена. Таким способом иодферроцен получается с высоким выходом.

Получение иодферроцена [115]. К раствору 1 *г* (2,4 *ммоля*) хлористой ферроценилртути в 20 *мл* абс. CH_2Cl_2 при —30 °С при перемешивании быстро добавляют охлажденный до —30 °С раствор 0,56 *г* (2,4 *ммоля*) иода в 85 *мл* абс. CH_2Cl_2. Выпадает синий осадок. Раствор становится бесцветным. После перемешивания в течение часа при комнатной температуре синий осадок растворяется. Желтый раствор отфильтровывают от незначительного осадка. Растворитель удаляют в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3. Петролейным эфиром элюировано 0,51 *г* иодферроцена (75% от теорет.), т. пл. 42—43 °С.

При взаимодействии диферроценилртути с бромом в аналогичных условиях образуется бромферроцен, бромистая ферроценилртуть и комплекс ее с бромом:

$$Fc_2Hg + Br_2 \longrightarrow Fc—Br + Fc—HgBr + Fc^+—HgBr \cdot Br_2^-.$$

24 Заказ № 2079

Хлор- и бромферроцен с хорошими выходами получаются из Fc—HgX при действии соответствующих галогенидных солей меди [116]:

$$\text{Fc—HgX} + \text{CuX}_2 \longrightarrow \text{Fc—X}. \qquad X = \text{Cl, Br}.$$

Получение хлорферроцена [116]. К кипящему раствору 12,6 *г* хлористой ферроценилртути в 150 *мл* ацетона добавляют 10 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10 *мл* воды. Смесь кипятят при перемешивании в течение 10 мин., затем добавляют 50 *мл* гептана. Ацетон отгоняют в течение 30 мин., оставшийся гептан сливают с осадка. К осадку вновь добавляют 60 *мл* ацетона и 20 *мл* гептана и операцию повторяют еще три раза (пока гептановый слой не становится бесцветным). Соединенные гептановые вытяжки промывают водой, концентрируют до объема ~20 *мл* и хроматографируют на колонке с Al_2O_3. Гептаном элюировано 3,4 *г* (58% от теорет.) хлорферроцена, т. пл. 58—59 °C (из метанола).

Получение бромферроцена [116]. Из 9,6 *г* бромистой ферроценилртути и 9 *г* $CuBr_2$ по приведенной выше методике синтеза хлорферроцена получают 3,7 *г* (69% от теорет.) бромферроцена, т. пл. 32—33 °C (из метанола).

Галогенферроцены, имеющие наряду с галогеном другие заместители, образуются из соответствующих ртутных производных. Так, из гомоаннулярного меркурированного иодферроцена получены 1,2-дииодферроцен и 1,2-дейтероиодферроцен [139]:

1,2-$J_2C_5H_3FeC_5H_5$ $\xleftarrow{J_2}$ $(2\text{-}JC_5H_3FeC_5H_5)$—Hg—$(2\text{-}JC_5H_3FeC_5H_5)$ $\xrightarrow{D_2O,\ AlCl_3}$ 1-J-2-D-$C_5H_3FeC_5H_5$

декакис-(Трифторацетилмеркуро)ферроцен при взаимодействии с KJ_3 образует декаиодферроцен, с KBr_3 — декабромферроцен, а с KCl — дека-(хлормеркур)ферроцен [117].

При действии на ди-(2-иодферроценил)ртуть бутиллития и последующем карбоксилировании образуется 1,2-ферроцендикарбоновая кислота [139]:

$(2\text{-}JC_5H_3FeC_5H_5)$—Hg—$(2\text{-}JC_5H_3FeC_5H_5)$ $\xrightarrow{n\text{-BuLi}}$ 1,2-$Li_2C_5H_3FeC_5H_5$ $\xrightarrow{CO_2}$ 1,2-$(COOH)_2C_5H_3FeC_5H_5$

Осуществлена замена ртути на иод в карбонилсодержащих производных хлористой ферроценилртути [143]:

$$\text{ClHg–C}_5\text{H}_3(\text{COR})\text{FeC}_5\text{H}_5 + J_2 \longrightarrow \text{J–C}_5\text{H}_3(\text{COR})\text{FeC}_5\text{H}_5 \qquad R = \text{H, Me, OMe}.$$

Из ртутных производных получен также ряд гетероаннулярных дизамещенных ферроценов (см. табл. 9). Так, в гетероаннулярном меркурированном триметилсилилферроцене осуществлен обмен ртути на иод, хлор, бром, NCS- и $C_6H_5SO_2$-группы [148]:

$$Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4HgCl + CuX_2 \longrightarrow Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4X.$$
$$X = Cl,\ Br,\ J,\ SCN,\ SO_2C_6H_5.$$

В ртутном соединении, имеющем двойную углерод—углеродную связь, ртуть заменена на иод при действии иодсукцинимида [147]:

$$ClHgC_5H_4FeC_5H_4CCl{=}CHCHO + \begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \quad\quad \rangle NJ \\ CH_2{-}CO \end{matrix} \longrightarrow JC_5H_4FeC_5H_4CCl{=}CHCHO.$$

Из ртутных производных ферроценов получена серия металлоорганических соединений других металлов (см. табл. 7 и 9). Так, σ-ферроценовое соединение железа образуется при действии $JFe(CO)_2Cp$ на диферроценилртуть [136]:

$$Fc_2Hg + JFe(CO)_2Cp \longrightarrow Fc{-}Fe(CO)_2Cp.$$

При взаимодействии хлористой ферроценилртути и Me_3Al получено ферроценильное производное алюминия [122]:

$$Fc{-}HgCl + Me_3Al \longrightarrow Fc{-}Al_2Me_4Cl.$$

Диферроценилртутные соединения превращаются в золотоорганические катионные комплексы при действии метил(трифенилфосфин)золота и HBF_4 [138, 151—153]:

X = H, Cl, Br, OMe, COOMe.

Осуществлена замена ртути на палладий в меркурированном N,N-диметиламинометилферроцене при действии дибензилиденацетонового комплекса палладия [96в, 144]:

Промежуточное образование ферроценилпалладиевых соединений предполагается в реакции ферроценилирования олефинов ртутными и иодпроизводными ферроцена в присутствии солей палладия [124, 125]:

Карбонилирование 1,1′-ди(хлормеркур)ферроцена в присутствии солей палладия при 70 °C и давлении 50 *атм* приводит к образованию нескольких соединений, в том числе [1,1]ферроценофан-1,12-диона:

Предложенная схема реакции также включает стадию образования палладийорганического производного ферроцена [126]:

$$Fe(C_5H_4HgCl)_2 + PdCl_2 \rightleftarrows [Fe(C_5H_4PdCl)_2] + 2HgCl_2,$$

$$Fe(C_5H_4PdCl)_2 + 2CO \rightleftarrows Fe(C_5H_4COPdCl)_2,$$

$$Fe(C_5H_4COPdCl)_2 + Fe(C_5H_4PdCl)_2 \longrightarrow [(C_5H_4)Fe(C_5H_4)(C{=}O)_2(C_5H_4)Fe(C_5H_4)] + 2PdCl_2 + 2Pd.$$

Промежуточное образование ферроценового производного палладия предполагается и при олигомеризации ртутных производных ферроцена в присутствии солей палладия [142].

Предложен метод синтеза ферроценсодержащих полимеров поликонденсацией 1,1′-ди(галогенидмеркур)ферроцена с полигалогенпроизводными [140] (см. табл. 8):

$$Fe(C_5H_4HgX)_2 + m\,Hal{-}R{-}Hal \longrightarrow HalHg{-}[{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}]_n{-}Hal$$

X = Cl, Br; R = —CH(Ph)CH$_2$—, —CH(CN)CH$_2$—, —CH(OCOMe)CH$_2$—, —SiMe$_2$—, —CCl$_2$—, —CHBrCHBr—

При нагревании полиферроцениленртути, $[-HgC_5H_4FeC_5H_4-]_n$, в среде ферроцена образуется полиферроценилен, $H-[-C_5H_4FeC_5H_4-]_n-H$, [154]. Пиролиз полиферроцениленртути дает 1,1′-биферроценилен [155].

Проведено кинетическое исследование реакции протолиза хлористой ферроценилртути и диферроценилртути соляной кислотой в 90%-ном (по объему) водном диоксане при различных температурах [114, 156]. Скорости реакции во всех случаях описываются кинетическим уравнением второго порядка. Скорость протолиза диферроценилртути в 6 раз превышает скорость расщепления ди-*п*-анизилртути в тех же условиях и в 130 раз — скорость протолиза хлористой ферроценилртути.

Исследовано [145, 157] влияние заместителей (метокси, ацетокси, карбометокси, хлора и брома) на скорость протолиза симметричных ($[RC_5H_4FeC_5H_4]_2Hg$) и несимметричных ($RC_5H_4FeC_5H_4HgX$) ртутных производных ферроцена. Введение метоксигруппы ускоряет реакцию протолиза примерно в 2 раза. Остальные заместители (ацетокси, карбометокси, хлор и бром) замедляют реакцию по сравнению с протолизом соответствующих незамещенных ртутных производных. Константы скорости протолиза исследованных соединений коррелируются с константами заместителей σ_p°.

Установлено, что характер влияния различных факторов (содержания воды в диоксане, природы аниона кислоты и добавок хлористого калия) на скорость протолиза диферроценил- и дифенилртути одинаков. Это дает основание считать, что механизм протодимеркурирования диферроценилртути не отличается существенно от механизма протодемеркурирования дифенилртути и нет необходимости в данном случае привлекать идею об участии атома железа на стадии, определяющей скорость реакции [150, 156].

V. РЕАКЦИИ МЕДЬ-, СЕРЕБРО- И ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакционная способность ферроценовых производных переходных металлов подробно изучена для медь-, серебро- и золотоорганических соединений.

Описаны ферроценилмедь [49а], 2-медь(диметиламинометил)ферроцен [89] и 2-медьметоксиферроцен [60]. Медьорганические производные ферроцена — твердые вещества, устойчивые на воздухе при комнатной температуре. 2-Медь(диметиламинометил)ферроцен имеет тетрамерную структуру с мостиковой ферроценильной группой [158]. Связь C—Cu в этих соединениях весьма лабильна и легко расщепляется галогенводородными кислотами [60], галогенами [49б], сулемой и хлорной медью [49б]. При действии иодистых арилов на ферроценилмедные соединения происходит замещение атома меди на арильную группу [49а, 60, 89, 159].

CH_2NMe_2, —Cu, Fe $+$ ArJ $\longrightarrow$ CH_2NMe_2, —Ar, Fe

Ar = фенил, *п*-толил, *α*- и β-нафтил.

При действии хлористого бензоила на ферроценильные производные меди происходит бензоилирование ферроценового ядра.

X, —Cu, Fe $+$ PhCOCl $\longrightarrow$ X, —COPh, Fe

X = H [49а]; OMe [60].

При нагревании 2-медь(диметиламинометил)ферроцена с галогенферроценами образуются замещенные диферроценилы [159, 160].

CH_2NMe_2, —Cu, Fe $+$ —X, Fe, —R $\longrightarrow$ CH_2NMe_2, Fe ——— Fe, —R

X = J, R = H и Cl;
X = Br, R = Et.

Сереброорганические соединения RAg реагируют с медьорганическими производными ферроцена, замещая атом меди на органический радикал, связанный с атомом серебра [161].

Известны шесть ферроценильных производных серебра (см. разделы I и II данной главы). 2-Серебро(диметиламинометил)ферроцен, подобно своему медному аналогу, имеет тетрамерную кластерную структуру [161].

σ-Связь Ag—C расщепляется при действии галогенводородных кислот [3, 60, 89а], сероводорода [3], иода [3, 49б, 89а], иодистых арилов [49б, 89а, 161], хлористого бензоила [49б, 60, 162], галогенидных солей ртути, меди и висмута [3, 49б], металлоорганических соединений [161]. Следует подчеркнуть, что ферроценильные производные серебра вступают в реакции с иодистыми арилами и хлористым бензоилом лишь в присутствии солей меди [162].

При термическом разложении ферроценовых соединений серебра образуются замещенные диферроценилы [3].

Довольно подробно исследован обмен золота в трифенилфосфиновом комплексе ферроценилзолота. Показано, что связь золото—углерод легко разрывается под действием кислот (HCl, HJ, HCN, CH_3COOH) галогенов, солей

FcBr + AgX

ртути. По электрофильному типу происходит обмен $AuPPh_3$-группы на водород, ртуть и иод [49, 152]:

$$Fc—AuPPh_3 + HX \longrightarrow Fc—H + XAuPPh_3,$$

$$Fc—AuPPh_3 + HgCl_2 \longrightarrow Fc—HgCl + ClAuPPh_3,$$

$$Fc—AuPPh_3 + J_2 \longrightarrow Fc—J + JAuPPh_3.$$

При действии на ферроценилзолото ангидрида или хлорангидрида уксусной кислоты, борфторидов нитрония, ацилия и ферроцения также легко разрывается связь Au—C, но реакция электрофильного замещения золота не происходит, а образуются ферроцен и диферроценил. Полученные результаты объясняются с точки зрения одноэлектронного переноса как первого элементарного акта перечисленных реакций. Электрон со связи C—Au передается электрофильному реагенту, выступающему в роли акцептора электрона. Наиболее убедительным примером является реакция с борфторидом ферроцения, ярко проявляющим свойства одноэлектронного акцептора. Использование борфторида дейтерированного ферроцения в реакции с ферроценилзолотом позволило проследить судьбу ферроценильных групп обоих исходных соединений. Ферроценильная группа золотоорганического соединения превращается в ферроцен и диферроценил, не содержащие дейтерия, а дейтероферроцений превращается в дейтероферроцен [152]. Кроме того, при этой реакции образуется биядерный катионный комплекс золота, в котором два атома золота связаны друг с другом и с одним и тем же атомом углерода ферроценильной группы [152]. Взаимодействие атома углерода с двумя

атомами золота рассматривается как трехцентровая двухэлектронная связь. Сделан рентгеноструктурный анализ этого соединения [163, 164].

Биядерные катионные комплексы с хорошим выходом получаются при действии на ферроценильные соединения золота HBF_4 или координационно-ненасыщенной частицы $AuPPh_3^+$ [138, 152],

$$2\ (X\text{-}C_5H_3\text{-}AuPPh_3)Fe(C_5H_5) + HBF_4 \longrightarrow [(X\text{-}C_5H_3(AuPPh_3)_2)Fe(C_5H_5)]^+ BF_4^- + (X\text{-}C_5H_4)Fe(C_5H_5)$$

X = H, Cl, CH_2NMe_2, OMe.

а также из ртутьорганических производных ферроцена (см. гл. 14, раздел IV) и при аурировании ферроценов (см. гл. 3, раздел VI). Аурирование ферроценов в отличие от меркурирования протекает избирательно в положение, соседнее с заместителем (NO_2, OMe). При последующих превращениях золотоорганических соединений можно получать 1,2-дизамещенные ферроцены.

При действии нуклеофилов (фосфины, ион хлора) на биядерные катионные комплексы золота образуются монозолотоорганические соединения [138, 152]:

$$[(X\text{-}C_5H_3(AuPPh_3)_2)Fe(C_5H_5)]^+ + Cl^- \longrightarrow (X\text{-}C_5H_3\text{-}AuPPh_3)Fe(C_5H_5) + ClAuPPh_3.$$

При реакции ферроценилзолота с тетрацианэтиленом одна из CN-групп замещается на ферроценильную [165]:

$$Fc\text{—}AuPPh_3 + (CN)_2C{=}C(CN)_2 \longrightarrow Fc\text{—}C(CN){=}C(CN)_2 + NCAuPPh_3.$$

Динитрил ацетилендикарбоновой кислоты внедряется по связи золото—углерод [165]:

$$Fc\text{—}AuPPh_3 + NC\text{—}C{\equiv}C\text{—}CN \longrightarrow Fc\text{—}C(CN){=}C(CN)\text{—}AuPPh_3.$$

Изучена реакция хлора и брома с ферроценилзолотом и рядом его 2-замещенных производных [152, 166, 167]. Показано, что при низких температурах в органических растворителях сначала образуется неустойчивый продукт присоединения молекулы галогена к золотоорганическому соединению, который далее распадается с образованием галогенферроцена и диферроценила:

$$Fc\text{—}AuPPh_3 + Br_2 \xrightarrow[-30^\circ C]{CH_2Cl_2} Fc\text{—}AuPPh_3 \cdot Br_2 \longrightarrow Fc\text{—}Br + Fc\text{—}Fc.$$

Соотношение галогенферроцена и диферроценила меняется в зависимости от скорости и порядка смешения реагентов. Замещенные в положение 2 золотоорганические производные ферроценового ряда реагируют с хлором и бромом аналогично ферроценилзолоту, но устойчивость промежуточно образующихся комплексов с галогенами меньше [167].

Анализ спектров ПМР ферроценильных соединений золота показывает [138], что при переходе от $Fc\text{—}AuPPh_3$ к катионным комплексам $Fc(AuPPh_3)_2^+$ (I) наблюдается сильный сдвиг сигналов протонов Cp-колец в область слабого поля, свидетельствующий о существенном увеличении акцепторных свойств заместителя. Спектры ПМР золотоорганических катионных комплексов I сходны со спектрами α-ферроценилкарбениевых ионов $Fc\text{—}CR_2^+$. Это проявляется в необычно сильном сдвиге сигналов протонов свобод-

ного Cp-кольца в область слабого поля (в отличие от большинства других замещенных ферроценов) и во взаимном расположении сигналов протонов замещенного Cp-кольца. В комплексе I, как и у α-ферроценилкарбениевых ионов (в противоположность другим ферроценам), сигналы протонов в положениях 3 и 4 находятся в наиболее слабом поле, а сигналы протонов в положениях 2 и 5 проявляются в более сильном поле [168].

3 2 4 5 —AuPPh₃ Fe

AuPPh₃ + AuPPh₃ Fe I

VI. РЕАКЦИИ ДРУГИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Здесь изложены реакции железо-, никель-, титан-, цирконий-, гафний-, ниобий-, таллий-, висмут-, марганец-, рений-, палладий-, хром- и вольфраморганических производных ферроцена. Ферроценильные соединения элементов IVБ группы описаны в гл. 15.

При взаимодействии σ-ферроценил(π-циклопентадиенил)дикарбонилжелеза с HCl, бромом и сулемой σ-связь железо—углерод разрывается [4, 136]. Реакция с трифенилфосфином идет с замещением одной из CO-групп на трифенилфосфин:

Исходное соединение	Реагент	Продукты реакции
$Fc—Fe(CO)_2Cp$	HCl	$Fc—H + CpFe(CO)_2Cl$
	Br_2	$Fc—Br + CpFe(CO)_2Br$
	$HgCl_2$	$Fc—HgCl + CpFe(CO)_2Cl$
	PPh_3	$Fc—Fe(CO)(PPh_3)Cp$

В σ-ферроценоилметил(π-циклопентадиенил)дикарбонилжелезе разрыв σ-связи Fe—C происходит при действии как электрофильных, так и нуклеофильных агентов [4а, 169]:

Исходное соединение	Реагент	Продукты реакции
$Fc—COCH_2Fe(CO)_2Cp$	$LiAlH_4$	$Fc—COMe + [CpFe(CO)_2]_2$
	PhLi	$Fc—COMe + CpFe(CO)_2Ph$
	$HgBr_2$	$Fc—COCH_2HgBr + CpFe(CO)_2Br$
	J_2	$Fc—COCH_2J + CpFe(CO)_2J$
	MeCOCl	$Fc—C(OCOMe){=}CH_2 + CpFe(CO)_2Cl$

Исследованы реакции σ-ферроценоилметил(π-циклопентадиенил)дикарбонилжелеза по кетонной группе [169]. При действии на это соединение HBF_4 или борфторида триэтилоксония σ-связь Fe—C сохраняется и образуются соответствующие карбониевые соли [169]:

$$Fc—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2Fe(CO)_2Cp \xrightarrow{HBF_4} \left[Fc—\underset{\underset{OH}{\vdots}}{C}—CH_2Fe(CO)_2Cp\right]^+ BF_4^- \xrightarrow{CH_2N_2}$$

$$\longrightarrow \left[Fc—\underset{\underset{OMe}{\vdots}}{C}—CH_2Fe(CO)_2Cp\right]^+ BF_4^-.$$

Вольфрам- и молибденсодержащие этоксикарбониевые соли получены алкилированием кетонов борфторидом триэтилоксония [169]. При действии нуклеофильных агентов на этоксикарбониевую соль, содержащую железо, происходит деалкилирование и расщепление σ-связи Fe—C. Реакцией это-

ксикарбониевых солей железа, молибдена и вольфрама с динитрилом малоновой кислоты получены дицианметиленовые производные, относящиеся к классу σ-аллильных комплексов металлов [169].

$$\left[\begin{array}{l} Fc-C-CH_2M(CO)_nCp \\ \quad\ \ \vdots \\ \quad\ OEt \end{array} \right]^+ BF_4^- \xrightarrow[Et_3N]{CH_2(CN)_2} \begin{array}{l} Fc-C-CH_2M(CO)_nCp \\ \quad\ \ \| \\ \quad\ C(CN)_2 \end{array}$$

$M = Fe;\ n = 2;\ M = Mo,\ W;\ n = 3.$

При УФ-облучении или нагревании дицианметиленовые производные железа и вольфрама декарбонилируются и превращаются в π-аллильные комплексы [169]:

$$\begin{array}{l} Fc-C-CH_2Fe(CO)_2Cp \\ \quad\ \ \| \\ \quad\ C(CN)_2 \end{array} \xrightarrow[-CO]{h\nu} Fc-C\begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \cdots\cdots Fe(CO)Cp. \\ \diagdown C(CN)_2 \end{array}$$

Реакции как с сохранением, так и с разрывом σ-связи Fe—C известны и для ферроценилэтильного производного железа [4б].

Расщепление σ-связи Fe—C происходит при реакции ферроценилэтильного производного с сулемой при нагревании или с иодом в CH_2Cl_2 при низкой температуре. Реакция с PPh_3 происходит с замещением одной из CO-групп на трифенилфосфин и карбонилированием σ-связи Fe—C.

$$Fc-CH_2CH_2Fe(CO)_2Cp \xrightarrow{PPh_3;\ t^\circ} Fc-CO-CH_2CH_2Fe(CO)(PPh_3)Cp.$$

Ферроценилэтильное производное окисляется борфторидами тритилкатиона и феррочения [4б].

Ферроценилэтиленовый комплекс железа при действии таких нуклеофильных агентов, как трифенилфосфин, щелочь, иодид, цианид и трифторацетат натрия, разлагается, генерируя винилферроцен [4в].

Хлорферроценильное производное никеля протолизуется соляной кислотой, а при действии сулемы атом никеля замещается на ртуть [52].

$$(Cl)C_5H_3FeC_5H_5-Ni(PPh_3)Cp \begin{cases} \xrightarrow{HCl} Fc-Cl + CpNi(PPh_3)Cl \\ \xrightarrow{HgCl_2} CpFeC_5H_3(Cl)HgCl\text{-}1,2 \end{cases}$$

Дициклопентадиенилметаллдиферроценилы (M=Ti, Zr, Hf, Nb) реагируют с сухим хлористым водородом с расщеплением связи M—Fc [5]:

$$Cp_2MFc_2 + HCl \longrightarrow Cp_2MCl_2 + 2FcH. \quad M = Ti,\ Zr,\ Hf,\ Nb.$$

Для Cp_2TiFc_2 описаны реакции с иодом и окисью углерода [170]. Азотсодержащие ферроценильные производные титана легко разрушаются при действии воды [5].

Триферроценилталлий с водой образует ферроцен и *бис*-(диферроценилталлий)оксид, а диферроценил(бутил)таллий — *бис*-(бутилферроценилталлий)оксид [51].

$$Fc_3Tl + H_2O \longrightarrow (Fc_2Tl)_2O + FcH.$$

Полагают, что иодирование ферроцена в присутствии трифторацетата таллия протекает через промежуточное образование ферроценильного производного таллия [171].

В триферроценилвисмуте σ-связь висмут—углерод разрушается в кислой среде [3].

Для ферроценильного производного марганца описаны реакции с окисью углерода и трифенилфосфином [172].

Ренийорганическое производное N,N-диметиламинометилферроцена безводным $FeCl_3$ окисляется до соответствующей ферроцениевой соли [172].

Найдено, что в димерных палладиевых производных ферроцена при действии ацетилацетоната натрия, фосфинов, фосфитов, аминов или ДМСО происходит разрушение галогенидных мостиков и образуются моноядерные комплексы [96в, 173—177].

Палладированные замещенные ферроцены реагируют с непредельными кетонами, нитрилами, сложными эфирами и стиролом, давая соответствующие непредельные соединения [178, 179]:

Описан синтез энантиомера 1,2-$Ph_2P(Me_2NCH_2)C_5H_3FeC_5H_5$ взаимодействием Ph_2PLi и оптически активного палладиевого соединения 1,2-$ClPd(Me_2NCH_2)C_5H_3FeC_5H_5$ [180].

Палладийорганическое производное пиридилферроцена восстанавливается $LiAlH_4$ до пиридилферроцена, а при действии CO, брома и литийорганических соединений σ-связь Pd—C расщепляется и образуются 2-замещенные пиридилферроцены [174].

Весьма ограниченно изучена реакционная способность карбеновых и карбиновых комплексов с ферроценильной группой. Известно лишь, что карбеновый комплекс хрома реагирует с дифенилацетиленом с образованием фуранового цикла [181].

OMe; C; $Cr(CO)_5$; Fe + PhC≡CPh $\xrightarrow{80\ °C}$ CO; CO; CO; Cr; Ph; MeO; O; Fe

Из карбиновых комплексов вольфрама получены кетенильные комплексы типа $C_5H_5(CO)(PMe_3)_2W{-}C(Fc){=}C{=}O$ [182, 183]. В карбиновых комплексах хрома и вольфрама атом брома при низкой температуре обменивается на иод [2]:

$$Br(CO)_4M{\equiv}C{-}Fc + LiJ \xrightarrow[-20°\ C]{} J(CO)_4M{\equiv}C{-}Fc. \qquad M = Cr,\ W.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Connor J. A., Jones E. M., Lloyd J. P.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. C20.
2. *Moser G. A., Fischer E. O., Rausch M. D.* — Ibid., 1971, vol. 27, p. 379; *Fischer E. O., Gammel F. J., Basenhard J. O.* et al. — Ibid., 1980, vol. 191, p. 261; *Connor J. A., Lloyd J. P.* — J. Chem. Soc. D, 1972, p. 1470; *Fischer E. O., Schluge M., Besenhard J. O.* et al. — Chem. Ber., 1978, Bd. 111, S. 3530; *Fischer E. O., Schluge M., Besenhard J. O.* — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, S. 719.

2a. *Chisholm M. H., Potkul R. K.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal.-org. Chem., 1978, vol. 8, p. 65.

3. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С.* — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 598; *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стахеева Е. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2141; *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С., Плюхина В. Н.* — ДАН СССР, 1967, т. 177, с. 1352; *Несмеянов А. Н., Сазонова Н. С., Сазонова В. А., Месхи Л. М.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1827.
4. *Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Виноградова В. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2796; *Pannel K. H., Cassias J. B., Crawford G. M., Flores A.* — Inorg. Chem., 1976, vol. 15, p. 2671.

4а. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Еремин С. А.* — ДАН СССР, 1978, т. 243, с. 1208; *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2645.

4б. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2557.

4в. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И.* — Там же, 1977, с. 2582.

5. *Bürger H., Kluess C.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 56, p. 269; *Thewalt U., Schomburg D.* — Ztschr. Naturforsch. B, 1975, Bd. 30, S. 636.

5а. *Razuvaev G. A., Domrachov G. A., Sharutin V. V., Suvorova O. N.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 141, p. 313; *Zakharov L. W., Struchkov Yu. T., Sharutin V. V., Suvorova O. N.* — Cryst. Struct. Communs, 1979, vol. 8, p. 439; *Разуваев Г. А., Шарутин В. В., Домрачев Г. А., Суворова О. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2177.

6. *Reeve W., Group E. F.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 122.
7. *Hata K., Motoyama I., Watanabe H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, vol. 37, p. 1719.
8. *Halasa A. F., Tate D. P.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 769.
9. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Nikitina T. V.* — Tetrahedron Letters, 1960, N 1, p. 1.
10. *Goldberg S. L., Keith L. H., Prokorov T. S.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 850.
11. *Mayo D. W., Ghaw P. D., Rausch M. D.* — Chem. and Ind., 1957, p. 1388.

12. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1954, т. 97, с. 459.
13. *Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4025.
14. *Rausch M. D., Vogel M., Rosenberg H.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 900.
15. *Schaaf R. L., Lenk C. T.* — J. Chem. and Eng. Data, 1964, vol. 9, p. 103.
16. *Rausch M. D., Clappenelli D. J.* — J. Organometal. Chem., 1963, vol. 10, p. 127.
17. *Goldberg S. J., Mayo D. W., Vogel M.* et al. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 824.
18. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Тюрин В. Д., Губин С. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1938.
19. *Benkeser R. A., Bach J. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 890.
19а. *Osborne A. G., Whiteley R. H.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 162, p. 79.
20. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А.* — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 439.
21. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Петровский П. В., Федин Э. Г.* — Там же, 1963, т. 152, с. 875.
22. *Turbitt T. D., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1974, p. 177.
23. *Habib M. J. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 2552.
24. *Habib M. J. A., Watts W. E.* — Ibid., 1969, p. 1469.
25. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Юрьева Л. П., Денисович Л. И.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 2241.
26. *Pauson P. L., Watts W. E.* — J. Chem. Soc., 1962, p. 3880.
26а. *Popp F. D., Moynahan E. B.* — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 454.
27. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Корнева Л. М., Кумполова М. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2642.
28. *Hata K., Motoyama I., Watanabe H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 36, p. 1698.
29. *Чуранов С. С., Северенчук И. Р.* — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1975, т. 16, с. 631.
30. *Spilness J. J., Pollegrini J. P., Jr.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 3800.
31. *Чалых Г. П., Соколова Е. Б., Чернышева Т. И.* — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 2337.
31а. *Okuhara K.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 1487.
31б. *Freeman M. B., Sheddon L. G.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, p. 1207.
32. *Bruce M. I., Melvin M. J.* — J. Chem. Soc. C., 1969, p. 2107.
33. *Helling J. F., Shechter H.* — Chem. and Ind., 1959, p. 1157.
34. *Elschenbroich C. E., Cais M.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 18, p. 135.
35. *Acton E. M., Siverstein R. M.* — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 1487.
36. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Шиловцева Л. С.* — ДАН СССР, 1955, т. 102, с. 535.
37. *Rausch M. D., Shaw P., Mayo D., Lovelace A. M.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 505.
38. *Schlögl K., Fried M.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd. 94, S. 537.
39. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В.* — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 634.
40. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* и др. — Там же, 1964, т. 155, с. 1130.
41. *Несмеянов А. Н., Дрозд В. Н., Сазонова В. А.* — Там же, 1963, т. 150, с. 321.
42. *Post W., Cooks R. G., Kotz J. C.* — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1670.
43. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, p. 2371.
44. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1004.
45. *Shechter H., Helling J. F.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1034.
46. *Nesmeyanov A. N., Sazonova V. A., Drozd V. N.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2717.
46а. *Bishop J. J., Davison A., Kolcher M. L.* et al. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 27, p. 241.
46б. *Seyferth D., Withers H. P., Jr.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 185, p. C1.
46в. *Osborne A. G., Whitely R. H., Meads R. E.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 193, p. 345.
47. *Marr G., Hunt T.* — J. Chem. Soc. C., 1969, p. 1070.
47а. Pat. 4152344 (USA), 1979; РЖХим, 1980, 1Н229П.
47б. *Märkl G., Martin C., Weler W.* — Tetrahedron Letters, 1981, N 22, p. 1207.
48. *Davison A., Smart J. C.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 19, p. P7.
49. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И.* и др.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2030.
49а. *Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Sazonova V. A., Moiseev S. K.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 185, p. C6.
49б. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Моисеев С. К., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1171.
49в. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Моисеев С. К.* — ДАН СССР, 1980, т. 252, с. 361.
50. *Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Баукова Т. В., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2077.
51. *Несмеянов А. Н., Леменовский Д. А., Перевалова Э. Г.* — Там же, 1975, с. 1667.

52. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Хомик Л. И., Леонтьева Л. И.* — ДАН СССР, 1973, т. 209, с. 869.
53. *Tsutsui M., Ely N.* — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 3650.
54. *Tsutsui M., Ely N., Gebala A.* — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 78.
55. *Aratani T., Gonda T., Nozaki H.* — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 5453.
56. *Aratani T., Gonda T., Nozaki H.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2265.
57. *Несмеянов А. Н., Баукова Т. В., Грандберг К. И.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 721.
58. *Huffman J. W., Keith L. H., Asbury R. L.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1600.
59. *Slocum D. W., Koonsvitsky B. P., Ernst C. R.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 38, p. 125.
60. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., Моисеев С. К.* — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 98.
61. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2594.
62. *Несмеянов А. Н., Баукова Т. В., Грандберг К. И.* — Там же, 1967, с. 1867.
63. *Benkeser R. A., Fitzgerald W. P., Melzer M. S.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 2569.
64. *Slocum D. W., Jones W. E., Crimmins T. F., Hauser C. R.* — Ibid., 1969, vol. 34, p. 1973.
65. *Slocum D. W., Engelmann T. R.* — Ibid., 1969, vol. 34, p. 4101.
66. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1241.
67. *Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R.* — Chem. and Ind., 1964, p. 1831.
68. *Slocum D. W., Jones W. E., Ernst C. R.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 4278.
69. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. P11.
70. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 24.
71. *Marr G., Peet J. H., Rockett B. W., Rushworth A.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 8, p. P17.
72. *Tirouflet J., Moise C., Champetier M. G.* — Compt. rend., 1966, vol. 262C, p. 1889.
73. *Moise C., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1182.
74. *Marr G., Rockett B. W., Rushworth A.* — J. Organometal. Chem., 1969, vol. 16, p. 141.
75. *Booth D. J., Marr G., Rockett B. W., Rushworth A.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2701.
76. *Huffman J. W., Cope J. F.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
77. *Moynan E. B., Popp F. D.* — Canad. J. Chem., 1971, vol. 49, p. 3565.
78. *Bolton E. S., Pauson P. L., Sandu M. A., Watts W. E.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2260.
79. *Peet J. H., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Pt II, 1973, p. 106; РЖХим, 1973, 12Ж471.
79a. *Moise C., Sautrey D., Tirouflet J.* — Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 4562.
80. *Brink M.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 2233.
81. *Moore R. E., Rockett B. W., Brown D. G.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 9, p. 141.
82. *Huffman J. W., Cope J. F.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
83. *Moise C., Tirouflet J.* — Compt. rend., 1968, vol. 267C, p. 414.
84. *Slocum D. W., Engelmann T. R.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 753.
85. *Marr G.* — Ibid., 1967, vol. 9, p. 147.
86. *Gokel G., Hoffmann P., Kllimann H.* et al. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1771.
87. *Morris D. R., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, p. C21.
88. *Morris D. R., Rockett B. W.* — Ibid., 1972, vol. 35, p. 179.
89. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1092.
89a. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стахеева Е. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2354.
90. *Gay R. L., Crimmins T. F., Hauser C. R.* — Chem. and Ind., 1966, p. 1635.
91. *Peet J. H. J., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 82, p. C57.
91a. *Davison A., Rudie A. W.* — Ibid., 1979, vol. 169, p. 69.
92. *Booth D. J., Marr G., Rockett B. W.* — Ibid., 1971, vol. 32, p. 227.
93. *Slocum D. W., Jennings C. A., Engelmann T. R.* et al. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 377.
94. *Slocum D. W., Engelmann T. R., Jennings C. A.* — Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 2319.
95. *Peet J. H. J., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 407.
96. *Marquarding D., Klusacek H., Gokel G.* et al. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 360.
96a. *Hayashi T., Mise T., Fukushima M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, p. 1138; РЖХим, 1981, 13Ж349.
96б. *Hayashi T., Yamamoto K., Kumada H.* — Tetrahedron Letters, 1974, p. 4405.
96в. *Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 133, p. C28.
97. *Booth D. J., Rockett B. W.* — Tetrahedron Letters, 1967, p. 1483.
98. *Booth D. J., Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 656.
99. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е.* — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, с. 2133.
100. *Hadlington M., Rockett B. W., Nelhaus A.* — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1436.

101. *Shirafuji T., Odaira A., Yamamoto Y., Nozaki H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 2884.
102. *Slocum D. W., Stonemark F. E.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1677.
103. *Valkovich P. B., Gokel G. W., Ugi I. K.* — Tetrahedron Letters, 1973, p. 2947.
103а. *Дрозд В. Н., Фрид Т. Ю.* — ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 373.
104. *Slocum D. W., Koonsvitsky B. P.* — Chem. Communs, 1969, p. 846.
105. *Eberhard L., Lampin J., Mathey F.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. 109.
106. *Hedberg F. L., Rosenberg H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 3239.
106а. *Osborne G., Whiteley R. H.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 181, p. 425.
107. *Hedberg F. L., Rosenberg H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 870.
108. *Slocum D. W., Marchal R. L., Jones W. E.* — Chem. Communs, 1974, p. 967.
109. *Seyferth D., Hofmann H. P., Burton R., Helling J. F.* — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 227.
109а. *Post E. W., Crimmins T. H.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 161, p. C17.
109б. *Reeve W., Group E. F.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 122.
109в. *Rausch M. D.* — Ibid., 1963, vol. 28, p. 3337.
110. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А., Малыгина И. Л.* — ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1263.
111. Pat. 1116396 (BRD), 1961; C. A., 1962, vol. 57, 6131.
112. Pat. 799067 (Gr. Brit.), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 15094.
113. *Benkeser R. A., Nagai Y., Hooz J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3742.
114. *Несмеянов А. Н., Козловский А. Г., Губин С. П., Перевалова Э. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 580; *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г.* — ДАН СССР, 1968, т. 178, с. 616.
115. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А.* и др. — Там же, 1971, т. 198, с. 1099.
116. *Нефедов В. А., Нефедова М. Н.* — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 122.
117. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 1099; *Боев В. И., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 727; *Боев В. И., Домбровский А. В.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 1789.
118. *Rosenblum M., Fish R. W.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1253.
119. *Makoto Kumada, Tadao Kondo, Koji Mimura* et al. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 293.
120. *Seyferth D., Helling J. F.* — Chem. and Ind., 1961, p. 1568.
121. *Shu P. S., Bechgaard K., Cowan D. O.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 1849.
121а. *Захаркин Л. И., Брегадзе В. И., Охлобыстин О. Ю.* — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 761.
122. *Atwood J. L., Bailey B. L., Limder B. L., Cook W. J.* — Austral. J. Chem., 1973, vol. 26, p. 2297; *Rogers R. D., Cook W. J., Atwood J. L.* — Inorg. Chem., 1979, vol. 18, p. 279.
123. *Kotz J. C., Post E. W.* — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1661.
124. *Kasahara A., Izumi T., Saito G.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 895; *Kasahara A., Izumi T.* — Ibid., p. 1256; *Kasahara A., Izumi T., Maemura M.* — Ibid., 1977, vol. 50, p. 1021.
125. *Kasahara A., Izumi T.* — Ibid., 1974, vol. 46, p. 665.
126. *Kasahara A., Izumi T., Ohnishi S.* — Ibid., 1972, vol. 45, p. 951.
126а. *Sokolov V. I., Bashilov V. V., Anishchenko L. M., Reutov O. A.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 71, p. C41.
127. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 47.
128. Pat. 3432533 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 71, p. 3486.
129. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1958, т. 119, с. 288.
130. *Rausch M. D.* — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 414.
131. *Несмеянова О. А., Перевалова Э. Г.* — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1007.
132. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В.* — Там же, 1973, т. 209, с. 1113; *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В., Яркевич А. Н.* — Там же, 1977, т. 221, с. 1337; *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В.* — Там же, 1978, т. 241, с. 1103.
133. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 652.
134. Pat. 3426053 (USA), 1969; *Johnson J. C.* Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11) Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 119; *Bitterwolf T. E., Ling A.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1977, vol. 7, p. 367.
135. *Knox G. R., Morrison I. G., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1842.
136. *Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Виноградова В. Н.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 892; 1972, с. 1600.
137. *Kovar R. F., Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1918.
138. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И.* и др. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1973, т. 14, с. 387; *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Grandberg K. I.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 65, p. 131.
139. *Roling P. V., Rausch M. D.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1420.

140. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Сакунцова Н. Д., Суворова И. К.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1970, т. 12, с. 442.
141. А. с. 265444 (СССР), 1970/ Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Сакунцова Н. Д., Полякова И. П.; РЖХим, 1971, 4С373П.
142. *Izumi T., Kasahara A.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 1955.
143. *Kovar R. F., Rausch M. D.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 351.
144. *Троицкая Л. Л., Грандберг А. И., Соколов В. И., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 367.
145. *Несмеянов А. Н., Козловский А. Г., Губин С. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1139.
146. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Никонова Л. А*—ДАН СССР, 1960, т. 131, с. 1088.
147. *Rosenblum M., Brawn N. M., Clappenelli D., Tancrede J.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 469.
148. *Marr G., White T. M.* — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 1789.
149. *Marr G., White T. M.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 30, p. 97.
150. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г.* — ДАН СССР, 1968, т. 178, с. 616.
151. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 477.
152. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И.* и др. — Там же, 1974, с. 1124; *Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леменовский Д. А., Дядченко В. П.* — Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1979, т. 20, с. 299.
153. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 484.
154. *Neuse E. W., Crossland R. K.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. 344.
155. *Rausch M. D., Kovar R. F., Kraihanzel C. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1259.
156. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Gubin C. P., Kozlovskii A. G.* — J. Organometal. Chem. 1968, vol. 11, p. 577.
157. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П., Козловский А. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 654.
158. *Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T., Sedova N. N.* et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 137, p. 217.
159. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А.* — ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1347.
160. *Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2831.
161. *Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkov Yu. T.* et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 115.
162. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А.* и др. — ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 1099.
163. *Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Rossinskaja E. R.* — Chem. Communs, 1973, p. 338.
164. *Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Росинская Е. Р.* — ЖСХ, 1974, т. 15, с. 74.
165. *Перевалова Э. Г., Леменовский Л. А., Алексеев В. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1869.
166. *Перевалова Э. Г., Леменовский Л. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 832.
167. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 887.
168. *Леменовский Д. А., Элинсон М. Н., Афанасова О. Б., Несмеянов А. Н.* — Там же, 1975, с. 2105.
169. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2121; *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И.* — Там же, 1976, с. 1171; *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г.* и др. — ДАН СССР, 1980, т. 252, с. 119.
170. *Razuvaev G. A., Sharutin V. V., Domrachov G. A., Suvorova O. N.* — В кн.: IX Междунар. конгр. по металлорган. соединениям. (сентябрь 1979). Дижон, 1979, т. 1, с. 21.
171. *Kaufman D., Kupper R.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1438.
172. *Crawford S. S., Kaesz H. D.* — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3193.
173. *Gaunt J. C., Shaw B. L.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 511.
174. *Kasahara A., Izumi T., Maemura M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1878.
175. *Троицкая Л. Л., Соколов В. И., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 371.
176. *Izumi T., Endo K., Saito O.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, vol. 51, p. 663.
177. *Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Троицкая Л. Л.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1528.
178. *Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1979, т. 246, с. 124.
179. *Kasahara A., Izumi T., Watabe H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, vol. 52, p. 957.
180. *Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 202, p. C58.
181. *Dötz K. H., Dietz R., Neugebauer D.* — Chem. Ber., 1979, Bd. 112, S. 1486.
182. *Kreißl F. R., Ebere K., Uedelhoven W.* — Ibid., 1977, Bd. 110, S. 3782.
183. *Uedelhoven W., Ebere K., Kreißl F. R.* — Ibid., 1979, Bd. 112, S. 3376.

Глава 15

ФЕРРОЦЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IVБ ГРУППЫ

ВВЕДЕНИЕ

Ферроценовые производные получены для всех элементов IVБ группы — кремния, германия, олова и свинца. Наиболее изучены соединения кремния, наименее — свинца. Особенно много исследований выполнено по кремнийферроценам. Несмотря на большой объем работ в этой области, единственным обзором, затрагивающим тему данного раздела, является глава в монографии Борисова, Воронкова и Лукевица [1], опубликованной в 1965 г.

Ферроценовые соединения элементов IVБ группы вполне устойчивы, а многие из них обладают высокой термической стабильностью и рядом других свойств, важных для практического их использования. В первую очередь это относится к ферроценильным соединениям кремния. Существует большая серия исследований в области применения кремнийферроценов.

Химические свойства ферроценовых соединений кремния в основных чертах те же, что свойства других кремнийорганических соединений. Реакционная способность связи кремния с ферроценильной группой выше, чем с фенильной. Специфические особенности ферроценила проявляются в образовании ферроценофанов с силоксановым мостиком и в некоторых реакциях (ферроценилметил)кремниевых соединений $FcCH_2SiR_3$.

Своеобразные превращения, связанные с окислением железа в ферроценильной группе, найдены у ферроценовых соединений олова.

I. ПОЛУЧЕНИЕ

Ферроценовые производные элементов IVБ группы синтезируют либо действием $FeCl_2$ на соответствующие замещенные циклопентадиены, либо введением группировки, содержащей элемент IVБ группы, в ферроценовое производное.

Замещенные циклопентадиены применяются главным образом при получении дисилилферроценов типа $Fe(C_5H_4SiR_3)_2$. Таким способом получено также ферроценовое производное германия.

Введение элемента IVБ группы в ферроценовое ядро осуществляется разными методами. Чаще всего используется реакция литийферроценов и значительно реже — натриевых, магниевых или ртутных производных ферроцена с соединениями элементов IVБ группы. С помощью ферроценилметаллов получены соединения кремния, германия, олова и свинца. Осуществлена термическая конденсация ферроцена с кремнийгидридами.

Силилферроцены, содержащие кремний в замещающей группе, образуются при гидросилилировании алкенил- и алкинилферроценов, при ацилировании ферроцена хлорангидридами кремнийорганических кислот, а также из спиртов, кетонов и кислот ферроценового ряда.

Получены ферроценильные соединения, в которых отсутствует прямая связь германия и олова с циклопентадиенильным кольцом.

А. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Наиболее доступным с технологической точки зрения является синтез кремнийорганических производных ферроцена из соединений циклопентадиена. Метод применим главным образом для получения гетероаннулярных дисилилферроценов $Fe(C_5H_4SiR_3)_2$. Синтез осуществляется в две стадии.

Первая стадия включает в себя металлирование силилциклопентадиенов металлическим натрием [2—7], реактивом Гриньяра [8—13], литийорганическими соединениями [14—22] или порошкообразным литием [23]; на второй стадии осуществляется взаимодействие полученных металлических производных силилциклопентадиенов с хлористым железом.

$$C_5H_5SiR_3 + M \longrightarrow C_5H_4SiR_3M,$$
$$R_3SiC_5H_4M + FeCl_2 \longrightarrow Fe(C_5H_4SiR_3)_2. \qquad M = Na,\ Mg,\ Li.$$

Использование на стадии металлирования смеси циклопентадиена и силилциклопентадиена приводит к образованию всех трех возможных продуктов реакции — ферроцена, моносилил- и 1,1′-дисилилферроценов; полученная смесь может быть разделена хроматографическим методом в сочетании с вакуумной разгонкой или с дробной кристаллизацией [19, 24].

В качестве исходных кремнийциклопентадиенов используют триалкилсилильные производные [2, 5, 7, 14, 15, 22] или соединения, имеющие в качестве заместителя у атома кремния водород [10, 11], хлорметил [17], дифенилфосфинометил [17а], винил [7, 12]; алкокси- и арокси- [4, 6—8, 11, 13, 14, 17], амино- [3, 7, 9, 13] и силоксигруппы [13, 16, 17], а также соединения, содержащие связи кремний—кремний [18, 19, 14] или кремний—углерод—кремний [18]. Могут быть использованы алкилзамещенные циклопентадиенильные производные кремния [2] и полисилилированные циклопентадиены [18, 21, 22].

Объемные заместители у атома кремния создают значительные пространственные затруднения, что приводит к резкому снижению выхода конечных продуктов; так, если 1,1′-*бис*-(триметилсилил)ферроцен образуется с выходом 50%, то 1,1′-*бис*-(три-*н*-гексилсилил)ферроцен в аналогичных условиях выделен с выходом лишь 4% [15].

Кремнийорганические соединения, имеющие в молекуле две циклопентадиенильные группы, в условиях этой реакции ведут себя по-разному в зависимости от структуры исходного соединения. *бис*-Циклопентадиенилдиметилсилан образует либо 1,1′-*бис*-(циклопентадиенилдиметилсилил)ферроцен, либо в зависимости от соотношения исходных реагентов олигомер, поли-(1,1′-ферроценилен)диметилсилан с числом повторяющихся звеньев от 1 до 10, имеющий ферроцен в основной цепи [14].

$$(C_5H_5)_2SiMe_2 + n\text{-}BuLi + FeCl_2 \longrightarrow \begin{cases} Fe[C_5H_4SiMe_2(C_5H_5)]_2 \\ C_5H_5SiMe_2{-}[{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}]_n{-}SiMe_2C_5H_5 \end{cases}$$

1,2-Дициклопентадиенилтетраметилдисилан при металлировании бутиллитием и последующей обработке хлористым железом превращается в ферроценофан с двумя атомами кремния в мостике — 1,1′-(тетраметилдисиланилен)ферроцен (с гораздо большим выходом это соединение образуется из диметаллированного ферроцена) [24]:

$$C_5H_5SiMe_2{-}SiMe_2C_5H_5 + n\text{-}BuLi + FeCl_2 \longrightarrow$$

Me
—Si—Me
Fe |
—Si—Me
Me

1,3-Дициклопентадиенилгексаметилтрисилан, $C_5H_5SiMe_2{-}SiMe_2{-}SiMe_2C_5H_5$, и *бис*-(циклопентадиенилдиметилсилил)метан, $C_5H_5SiMe_2{-}CH_2{-}SiMe_2C_5H_5$, не удается превратить в соответствующие производные ферроцена, поскольку они не металлируются бутиллитием; считают, что оба соединения находятся в форме аддукта Дильса—Альдера [18, 24]. В то же время 1,5-дициклопентадиенилгексаметилтрисилоксан образует мостиковый ферроцен с выходом 6% [13].

25 Заказ № 2079

Обычно циклопентадиенильные производные кремния получают непосредственно перед проведением синтеза по получению силилферроценов взаимодействием циклопентадиенида натрия с соответствующим хлорсиланом:

$$C_5H_5Na + R_3SiCl \longrightarrow C_5H_5SiR_3 + NaCl.$$

Для повышения выхода конечного продукта — гетероаннулярного дисилилферроцена — на стадии получения силилциклопентадиенов применяют избыток циклопентадиенида натрия с целью максимального превращения хлорсилана, а затем реакционную массу разлагают 5%-ным раствором соляной кислоты [2, 5]. При использовании эквимольных количеств хлорсилана и циклопентадиенида натрия и исключении стадии гидролиза получают очень низкие выходы дизамещенных ферроценов, загрязненных ферроценом и другими продуктами.

Металлирование силилциклопентадиена металлическим натрием проводят в тетрагидрофуране [3—5, 7]. Однако при этом часто наблюдается частичный разрыв связи кремний—циклопентадиен натрием с образованием циклопентадиенида натрия [5, 7]. Для предотвращения этого процесса реакцию проводят при пониженной температуре (от 0 до 5 °С) и/или в качестве растворителя используют смесь толуол—диэтиламин в соотношении от 10 : 3 до 3 : 1 [7]. Кроме того, для облегчения выделения конечного продукта и предотвращения его потерь (силилферроцены хорошо растворимы в тетрагидрофуране и могут вымываться водой) к реакционной массе добавляют петролейный эфир [5]. Описано также металлирование силилциклопентадиенов натрием в эфире и его смесях с тетрагидрофураном, диметиловым эфиром этиленгликоля или в диоксане [2].

Получение 1,1'-*бис*-(диметилэтоксисилил)ферроцена [7]. Раствор 140 *г* (0,8 молей) $C_5H_5SiMe_2(OEt)$ в 200 *мл* смеси толуола с диэтиламином (объемное соотношение 5 : 1) прибавляют к суспензии 18,4 *г* (0,8 *г-ат*) натрия в 300 *мл* смеси толуола с диэтиламином (5 : 1) при 40 °С. После одного часа перемешивания при 40 °С и охлаждения до 25 °С в реакционную массу добавляют в четыре порции 50,8 *г* (0,4 моля) хлористого железа. После 2-часового перемешивания при 40 °С реакционную массу медленно нагревают до 120 °С для полного удаления диэтиламина, который в смеси с толуолом отгоняют по прямому холодильнику. Реакционную массу охлаждают до 20 °С и фильтруют на воронке Бюхнера. Фильтрат упаривают, и жидкий маслянистый остаток 1,1'-*бис*-(диметилэтоксисилил)ферроцена перегоняют в вакууме. Выход 1,1'-*бис*-(диметилэтоксисилил)ферроцена составляет 273 *г* (70% от теорет.).

Магниевые производные силилциклопентадиенов получают действием хлористого изопропилмагния в тетрагидрофуране [8—11] или в смеси эфир—тетрагидрофуран [12, 13]. Применение для металлирования силилциклопентадиенов фениллития и бутиллития иногда несколько снижает выходы кремнийферроценов по сравнению с использованием реактива Гриньяра [13]; в этом случае реакция редко проводится в тетрагидрофуране [17], чаще используют эфир [16, 18], смесь эфира с тетрагидрофураном [13, 17, 24], бензол [14], петролейный эфир [14, 15] или его смесь с бензолом [15]. При металлировании поли(триметилсилил)циклопентадиена хорошие результаты были получены при использовании комплекса бутиллития с тетраметилэтилендиамином [21, 22]; выход 1,1',3,3'—*тетракис*-(триметилсилил)-ферроцена составил 65% [22], а 1,1',2,2',4,4'-*гексакис*-(триметилсилил)ферроцена — 25% [21].

При взаимодействии триметилсилилциклопентадиена с *бис*-(циклопентадиенил)дижелезотетракарбонилом получают смесь ферроцена, моно- и дисилилферроценов [25]:

$$[C_5H_5Fe(CO)_2]_2 + C_5H_5SiMe_3 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + C_5H_5FeC_5H_4SiMe_3 + Fe(C_5H_4SiMe_3)_2.$$

Из других циклопентадиенильных производных элементов IVБ группы синтез производных ферроцена описан только для германия [26]:

$$C_5H_5GePh_3 + BuLi + FeCl_2 \longrightarrow Fe(C_5H_4GePh_3)_2.$$

Б. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

а. Использование ферроценилметаллов

Синтезы соединений ферроцена с элементами IVБ группы, основанные на реакциях самого ферроцена и его производных, гораздо более многочисленны и разнообразны, чем синтезы на основе замещенных циклопентадиенов.

Наибольшее значение среди них имеют превращения металлоорганических производных ферроцена — соединений лития, натрия, магния и ртути.

1. Синтез из литийорганических производных ферроцена

При взаимодействии литийферроценов с алкил- и арилгалогенидами элементов IVБ группы получают ферроценовые производные кремния, германия, олова и свинца (табл. 1).

$$\mathrm{Fc{-}Li + R^1R^2R^3EX \longrightarrow Fc{-}ER^1R^2R^3},$$

$$\mathrm{Fe(C_5H_4Li)_2 + R^1R^2R^3EX \longrightarrow Fe(C_5H_4ER^1R^2R^3)_2}.$$

E = Si [10, 12, 15, 19, 20, 24, 29, 31, 32, 35—41, 45], Ge [24], Sn [49—52], Pb [50, 51].

Металлирование ферроцена бутиллитием в эфире или в смеси эфир—тетрагидрофуран протекает с образованием моно- и дилитийферроценов (см. гл. 14), поэтому обработка реакционной массы галогенидами элементов IVБ группы приводит к смеси по крайней мере трех продуктов — исходного ферроцена, моно- и дизамещенного гетероаннулярного производных. Разделение продуктов требует применения вакуумной ректификации или дробной кристаллизации, что является значительным недостатком этого метода.

Использование метода «монолитирования» ферроцена [53] (см. гл. 14) позволяет направлять реакцию в сторону образования преимущественно моносилил- и моногермилпроизводных ферроцена с небольшой примесью дизамещенных продуктов [24, 29, 40, 45]; однако при этом большое количество ферроцена возвращается из реакции без изменения. Было отмечено, что взаимодействие хлорсиланов с литийферроценами не протекает количественно — выходы силилферроценов ниже, чем продуктов карбоксилирования [29].

Получение $FcSiMe_3$ [29]. В трехгорлую литровую колбу помещают 50 *г* (0,27 молей) ферроцена в 500 *мл* смеси эфир—тетрагидрофуран (1 : 1), в атмосфере азота приливают 0,28 молей *н*-BuLi и реакционную массу перемешивают в течение 6 час. при комнатной температуре. Затем медленно добавляют 36,2 *г* (0,33 моля) Me_3SiCl и продолжают перемешивание еще в течение 10 час. Полученный раствор после отстаивания декантируют с осадка хлористого лития, и органический растворитель отгоняют. Образовавшуюся массу экстрагируют холодным гексаном для отделения продукта реакции от непрореагировавшего ферроцена. Гексан выпаривают и процесс экстракции повторяют. Оранжево-красную жидкость перегоняют в вакууме, при этом возгоняется небольшое количество ферроцена. Получают 19,9 *г* (29%) $FcSiMe_3$ и 2,8 *г* (6%) $Fe(C_5H_4SiMe_3)_2$.

При взаимодействии с триметилхлорсиланом полилитированного ферроцена, полученного металлированием ферроцена бутиллитием при повышенных температурах (70—100 °С), получают полимерные продукты неизвестного состава: использование на стадии металлирования тетраметилэтилендиамина приводит к смеси полисилилферроценов [34, 35]. Из реакционной массы был выделен 1,1′,3,3′-*тетракис*-(триметилсилил)ферроцен.

1,1′-Дилитийферроцен при взаимодействии с триметилхлорсиланом дает 1,1′-*бис*-(триметилсилил)ферроцен с выходом 76% (одновременно наблюдается образование небольших количеств ферроцена) [33], а при взаимо-

Таблица 1. Ферроценовые производные элементов IVБ группы, полученные из моно- и дилитийферроценов

Реагент	Заместитель в продукте реакции *[1]	Выход, %	Литература
$SiCl_4$	$—Si(Fc)_3$	—	[27]
	Fe Si Fe	7 17	[28] [28a]
Me_2SiCl_2	$—SiMe_2Cl$	10	[29]
	$—Si(Fc)Me_2$	67	[30]
Me_2HSiCl	$—SiHMe_2$	11	[29]
Me_3SiCl	$—SiMe_3$	19—29	[29, 31, 32]
	$—SiMe_3$	50	[26]
	$1,1'$-$(—SiMe_3)_2$	27—36	[26, 31, 32]
	$1,1'$-$(—SiMe_3)_2$	76	[33]
	$1,1',3,3'$-$(—SiMe_3)_4$	—	[34, 35]
	$(—SiMe_3)_n$	—	[34, 35]
$Me_2Si(OMe)_2$	$—SiMe_2OMe$	5,4	[24]
$MeEtHSiCl$	$—SiHEtMe$;	—	[10]
	$1,1'$-$(—SiHEtMe)_2$	—	[10]
Et_2HSiCl	$—SiHEt_2$;	—	[10]
	$1,1'$-$(—SiHEt_2)_2$	—	[10]
Et_3SiH	$—SiEt_3$;	18	[10]
	$1,1'$-$(—SiEt_3)_2$		
n-Pr_3SiBr	$1,1'$-$[—Si(Pr$-$n)_3]_2$	—	[36]
$(F_3CCH_2CH_2)_3SiCl$	$—Si(CH_2CH_2CF_3)_3$;	—	[36]
	$1,1'$-$[—Si(CH_2CH_2CF_3)_3]_2$	—	[36]
$(n$-$C_6H_{13})_3SiBr$	$—Si(C_6H_{13}$-$n)_3$;	32;	[15]
	$1,1'$-$[—Si(C_6H_{13}$-$n)_3]_2$	35	[15]
$(CH_2{=}CH)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(CH{=}CH_2)$;	22;	[12]
	$1,1'$-$[—SiMe_2(CH{=}CH_2)]_2$	31	[12]
	$—SiMe_2(C_6H_{13}$-$n)$ (см. *[2])	—	[37]
$(CH_2{=}CH)MeEtSiCl$	$—SiMeEt(CH{=}CH_2)$;	38;	[12, 38]
	$1,1'$-$[—SiMeEt(CH{=}CH_2)]_2$	49	[12, 38]
$(CH_2{=}CH)MePhSiCl$	$—SiMePh(CH{=}CH_2)$	40	[12, 38, 39]
	$1,1'$-$[—SiMePh(CH{=}CH_2)]_2$	32	[12, 38]
	$—SiMePh(C_6H_{13}$-$n)$ (см. *[2])	—	[37]
$(CH_2{=}CHCH_2)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(CH_2CH{=}CH_2)$	43	[40]
		23	[28]
Ph_2SiCl_2	Fe $SiPh_2$	32	[28a]
	$—SiPh_2Fc$	42	[30]
Ph_3SiCl	$—SiPh_3$	49—66	[26, 30, 41—43]
	$1,1'$-$(—SiPh_3)_2$	12	[41]
Ph_2SiHCl	$—SiPh_2H$	42	[44]
$PhMe_2SiCl$	$—SiMe_2Ph$	81	[45]

*[1] Приведены заместители и их положение в ферроценовом ядре. Аномальные продукты реакции даны полностью. *[2] Соединения образуются в присутствии избытка n-BuLi.

Таблица 1 (продолжение)

Реагент	Заместитель в продукте реакции *¹	Выход, %	Литература
$(p\text{-}ClC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4Cl\text{-}p)$	80	[45]
$(m\text{-}ClC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4Cl\text{-}m)$	84	[45]
$(p\text{-}BrC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4Br\text{-}p)$	78	[45]
$(m\text{-}BrC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4Br\text{-}m)$	90	[45]
$(p\text{-}MeC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4Me\text{-}p)$	77	[45]
$(m\text{-}MeC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4Me\text{-}m)$	91	[45]
$(m\text{-}F_3CC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4CF_3\text{-}m)$;	—	[36]
	$1,1'\text{-}[—SiMe_2(C_6H_4CF_3\text{-}m)]_2$	—	[36]
$(p\text{-}MeOC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4OMe\text{-}p)$	79	[45]
$(m\text{-}MeOC_6H_4)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_6H_4OMe\text{-}m)$	75	[45]
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)Me_2SiCl$	$—SiMe_2(C_{10}H_7\text{-}\alpha)$	88	[45]
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)PhSiCl—(OMen)$ (см. *³)	$—SiPh(C_{10}H_7\text{-}\alpha)OMen$	—	[46, 47]
$\alpha\text{-}C_{10}H_7SiH_3$	$—Si(C_{10}H_7\text{-}\alpha)H_2$	—	[48]
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)PhHSi—(OMen)$ (см. *³)	$—SiHPh(C_{10}H_7\text{-}\alpha)$	—	[46, 47]
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)PhSi—(OMen)OMe$ (см. *³)	$—SiPh(C_{10}H_7\text{-}\alpha)OMe$;	20;	[46, 47]
	$—SiPh(C_{10}H_7\text{-}\alpha)OMen$	80	[46, 47]
$(Me_2N)SiMe_2Cl$	$1,1'\text{-}[—SiMe_2(NMe_2)]_2$	58	[20]
$Me_3SiOSiMe_2Cl$	$—SiMe_2OSiMe_3$	27	[24]
$Me_3SiCH_2SiMe_2Cl$	$—SiMe_2CH_2SiMe_3$;	23;	[18]
	$1,1'\text{-}(—SiMe_2CH_2SiMe_3)_2$	9	[18]
$ClMe_2SiCH_2SiMe_2Cl$	$SiMe_2$, Fe, CH_2, $SiMe_2$	8	[18]
$ClMe_2SiCH_2SiMe_2CH_2SiMe_2Cl$	$SiMe_2CH_2$, Fe, $SiMe_2$, $SiMe_2CH_2$	—	[18]
$Me_3SiCH_2SiMe_2Cl+Me_3SiCl$	$1\text{-}SiMe_3\text{-}1'\text{-}SiMe_2CH_2SiMe_3$	4,4	[18]
$ClSiMe_2CH_2CH_2SiMe_2Cl$	$SiMe_2—CH_2$, Fe, $SiMe_2—CH_2$	14	[18]
$Me_3Si—SiMe_2Cl$	$—SiMe_2—SiMe_3$	7—13	[24]
	$1,1'\text{-}(—SiMe_2—SiMe_3)_2$	57	[24]
$Me_3Si—SiMe_2Cl+Me_2Si(OEt)_2$	$1\text{-}(—SiMe_2—SiMe_3)\text{-}1'\text{-}SiMe_2(OEt)$	—	[24]
$Me_3Si—SiMeCl_2$	$—SiMeEt—SiMe_3$ (см. *⁴)	18	[24]
	$—SiMe(Fc)—SiMe_3$	18	[24]
$ClSiMe_2—SiMe_2Cl$	$SiMe_2$, Fe, $SiMe_2$	34	[24]

*³ Заместитель Men означает ментил. *⁴ Соединение образуется в присутствии избытка EtLi.

Таблица 1 (окончание)

Реагент	Заместитель в продукте реакции *[1]	Выход, %	Литература
$Cl(ClCH_2)MeSi—SiMe_2Cl$	$SiMe(CH_2Cl)$ / Fe / $SiMe_2$	20	[24]
$ClMeSi—SiMeCl$, H_2C, CH_2, $CH_2—CH_2$	Me / Si—CH_2—CH_2 / Fe / Si—CH_2—CH_2 / Me	22	[24]
$Cl(SiMe_2)_3Cl$	$(FcSiMe_2)_2SiMe_2$;	5,4	[24]
	$SiMe_2$ / Fe / $SiMe_2$ / $SiMe_2$	50	[24]
$GeCl_4$	$—Ge(Fc)_3$	42,5	[27]
Me_3GeCl	$—GeMe_3$	12	[24]
Ph_2GeCl_2	Fe Ge Fe	19	[28a]
$Me_3Ge—GeMe_2Cl$	$—GeMe_2—GeMe_3$;	15;	[24]
	$1,1'$-$(—GeMe_2—GeMe_3)_2$	53	[24]
$ClMe_2Ge—GeMe_2Cl$	$GeMe_2$ / Fe / $GeMe_2$	44	[24]
$Me_3Ge—SiMe_2Cl$	$—SiMe_2—GeMe_3$;	12;	[24]
	$1,1'$-$(—SiMe_2—GeMe_3)_2$	41	
$Me_3Si—GeMe_2Cl$	$—GeMe_2—SiMe_3$;	4,8;	[24]
	$1,1'$-$(—GeMe_2—SiMe_3)_2$	79	
$SnCl_4$	$—Sn(Fc)_3$	—	[27]
Et_3SnCl	$—SnEt_3$;	11;	[49]
	$1,1'$-$(—SnEt_3)_2$	19	
$(n\text{-}Pr)_3SnCl$	$—Sn(Pr\text{-}n)_3$;	12;	[49]
	$1,1'$-$[—Sn(Pr\text{-}n)_3]_2$	21	
$(n\text{-}Bu)_3SnCl$	$—Sn(Bu\text{-}n)_3$;	10;	[49—51]
	$1,1'$-$[—Sn(Bu\text{-}n)_3]_2$	20	[49]
Ph_2SnCl_2	$—SnPh_2(Fc)$	60	[30]
Ph_3SnCl	$—SnPh_3$	28	[50, 51]
	$—SnPh_3$	71	[30]
$[C_5H_4Mn(CO)_3]_2SnCl_2$	$—Sn(Fc)[C_5H_4Mn(CO)_3]_2$	44	[52]
$PbCl_4$	$—Pb(Fc)_3$	—	[27]
Ph_3PbCl	$—PbPh_3$	20	[50, 51]

действии с N,N-диметиламинодиметилхлорсиланом — 1,1'-*бис*-(диметиламинодиметилсилил)ферроцен, $Fe(C_5H_4SiMe_2NMe_2)_2$, с выходом только 58% [20]. Аналогично получены другие кремний- и германийорганические производные ферроцена [24, 28].

Получение 1,1'-*бис*-(триметилсилил)ферроцена [33]. 27,9 *г* (0,15 молей) ферроцена в 1,2 *л* петролейного эфира (т. кип. 60—80 °С) медленно приливают к смеси 34,9 *г* (0,3 моля) тетраметилэтилендиамина и 0,3 моля *н*-бутиллития в гексане. Реакционную массу перемешивают в течение 6 час. при комнатной температуре, после чего по каплям прибавляют 32,4 *г* (0,3 моля) триметилхлорсилана в 50 *мл* петролейного эфира. Раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 12 час., затем нагревают при температуре кипения в течение 30 мин. и после охлаждения гидролизуют и экстрагируют эфиром. Органический слой высушивают $MgSO_4$, растворитель отгоняют, а полученный остаток охлаждают до —78 °С для осаждения непрореагировавшего ферроцена (8,2 *г*), который отделяют фильтрованием. Фильтрат нагревают в вакууме для возгонки оставшегося ферроцена (1,8 *г*). После перегонки в вакууме получают 24,2 *г* 1,1'-*бис*-(триметилсилил)ферроцена, (76% на вступивший в реакцию ферроцен).

Для синтеза индивидуальных производных ферроцена с элементами IVБ группы используют также индивидуальные моно- и дилитийферроцены, полученные из моноиод- [52], моно- и дибромферроценов [30] или хлормеркурферроцена [24, 26, 43]; в последнем случае при действии хлорсиланов наблюдается образование некоторого количества ферроцена (до 8%) [43]. Если в качестве исходного соединения применять 1,1'-*бис*-(хлормеркур)ферроцен, то наряду с дисилилированным продуктом образуется до 8% моносилилированного производного [26].

Из литийферроцена были получены кремнийорганические производные, имеющие в качестве заместителя у атома кремния алкил- [15, 26, 29, 31, 33—35, 42], арил- [30, 41—43], алкил- и арил- [36, 45], фторалкил- [36], амино- [20] и силоксигруппы [24], водород [10, 29], винил [12, 38, 40], хлор [29, 42] и группы, содержащие связь кремний—кремний [24], а также дисилильные производные, имеющие у атомов кремния неодинаковые заместители [18] (в случае использования в реакции с дилитийферроценом смеси хлорсиланов).

При взаимодействии смеси моно- и дилитийферроценов с тригексилбромсиланом наряду с тригексилсилилферроценом образуется небольшое количество (до 0,11%) диферроценила [54, 55].

Показано [56], что реакция литийферроценов с винилхлорсиланами приводит к продуктам присоединения бутиллития, находящегося в реакционной массе, к винильной группе винилсилилферроцена. Вторым побочным процессом при получении винилсилилферроценов, существенно снижающим выход целевого продукта, является полимеризация, для предотвращения которой необходимо использовать в качестве ингибитора гидрохинон. Полностью избежать смолообразования удается снижением температуры реакции до —35° или до —40 °С [12].

Несмотря на то что гидросиланы легко взаимодействуют с литийорганическими соединениями по связи Si—H, реакция литийферроцена с хлоргидросиланами позволяет получать силилферроцены, содержащие связь Si—H, с выходом до 70%. Специальными опытами было показано, что литийферроцен реагирует с Et_3SiH лишь при длительном нагревании [57].

Если в реакции с литийферроценами использовать полигалогениды IVБ группы, то в зависимости от соотношения реагентов можно получить моно-, ди-, тетра- и полиферроценильные производные, а также ферроценофаны с атомами кремния в мостике:

$$Fc{-}Li + R_2ECl_2 \longrightarrow Fc_2ER_2 \quad [30],$$

$$Fc{-}Li + ECl_4 \longrightarrow Fc_4E \quad [27],$$

$$Fe(C_5H_4Li)_2 + R_2ECl_2 \longrightarrow ClER_2{-}[{-}C_5H_4FeC_5H_4ER_2{-}]_n{-}C_5H_4FeC_5H_4ER_2Cl \quad [30],$$

$E = Si, Ge, Sn, Pb.$

$Fe(C_5H_4Li)_2 + PhSiCl_3 \longrightarrow Fe(C_5H_4SiPhCl_2)_2 +$ [структура: два ферроценовых фрагмента, связанных мостиками Si(Cl)(Ph)] [42],

$Fe(C_5H_4Li)_2 + Cl_2SiPh_2 \longrightarrow$ [Fe, $SiPh_2$] [28],

$Fe(C_5H_4Li)_2 + SiCl_4 \longrightarrow$ [Fe, Si, Fe] [28].

$Fe(C_5H_4Li)_2 + ClSiR_2—X—SiR_2Cl \longrightarrow$ [Fe, SiR_2, X, SiR_2] [18, 24],

$X = CH_2$, $CH_2—SiMe_2—CH_2$, $CH_2—CH_2$, $(CH_2)_4$.

Использование металлированных замещенных ферроценов позволило получить соединения, имеющие в молекуле помимо элементов IVБ группы другие заместители. Из металлированных аминометилферроценов [60—64], N-этилферроценилкарбамида [58] и окиси диферроценилфенилфосфина [59] получены соответствующие гомоаннулярные силил- и станнилпроизводные ферроцена (табл. 2).

[Структуры: I — CH_2NMe_2, EMe_3, Fe; II — $[CH_2NMe_2$, Fe$]_2ER_2$; III — ER_2, P, O, Ph, Fe, Fe]

На основе превращения диметиламинометильной группы в соединении I (E = Si) удалось получить серию гомоаннулярных кремнийпроизводных ферроцена (карбинол, его простой эфир, альдегид, N-анилин, азид и т. д.) [60, 61, 65, 66, 66а].

Для соединений II и III, обладающих планарной хиральностью, были выделены индивидуальные стереоизомеры.

При взаимодействии изопропилферроцена с бутиллитием в присутствии (—)-спартеина металлирование происходит в положения 1 и 3 и после обработки реакционной массы триметилхлорсиланом с выходом 80% выделяют 1-изопропил-1′,3-*бис*-(триметилсилил)ферроцен (одновременно в количестве 5% образуется моносилильное производное и второй дисилилзамещенный изомер) [60, 61].

Таблица 2. Соединения ферроцена с элементами IVБ группы, полученные из литированных *н*-бутиллитием производных ферроцена

Заместитель в ферроцене	Реагент	Продукт реакции *[1]	Выход, %	Литература
—*i*-Pr	Me_3SiCl	1,1-($—SiMe_3)_2$-3-(—*i*-Pr)	80	[60, 61]
$—CH_2NMe_2$	Me_3SiCl	1-$(—SiMe_3)_2$-2-$(—CH_2NMe_2)$	79	[62]
	Me_2SiCl_2	$[C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2NMe_2)]_2SiMe_2$;	55	[62]
		1-$(—SiMe_2Bu)$-2-$(—CH_2NMe_2)$ (см. *[2])	14	[62]
	Me_2SnCl_2	$[C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2NMe_2)]_2SnMe_2$ (см. *[3]);	—	[63]
		1-$(—SnMe_2Bu)$-2-$(—CH_2NMe_2)$ (см. *[2])	85	[64]
	Bu_2SnCl_2	$[C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}CH_2NMe_2)]_2SnBu_2$;	8	[64]
		1-$(—SnBu_3)$-2-$(—CH_2NMe_2)$ (см. *[2])	88	[64]
$—CH_2N$ (Me)	Me_3SiCl	1-$(—SiMe_3)$-2-(CH_2N (Me))	57	[60, 61]
—CONHEt	Me_3SiCl	1-$(—SiMe_3)$-2-(—CONHEt)	12	[58]
—P(O)Ph(Fc)	Me_3SiCl	$[C_5H_5FeC_5H_3(2\text{-}SiMe_3)]_2P(O)Ph$	25	[59]
	Me_2SiCl_2	Me Me, Si, P, Fe, O, Ph, Fe	10	[59]
	Ph_2SiCl_2	Ph Ph, Si, P, Fe, O, Ph, Fe	10	[59]
	Bu_2SnCl_2	Bu Bu, Sn, P, Fe, O, Ph, Fe	10	[59]

*[1] Указаны только заместители в ферроценовом ядре и их положение, если вещество не приведено полностью. *[2] Соединение получено в присутствии избытка *n*-BuLi. *[3] Выделено 2 стереоизомера.

Взаимодействие литиевого производного 1-*эндо*-метокси-2,3-ферроценоиндена с триметилхлорсиланом приводит к 1-*экзо*-(триметилсилил)-2,3-ферроценоиндену; реакция протекает с обращением конфигурации у атома углерода [67].

Для синтеза ферроценовых производных элементов IVБ группы были использованы также ферроценилметиллитий [68—70] и ферроценилацетиленид лития [71—73а]:

$$FcCH_2Li + RMe_2ECl \longrightarrow FcCH_2EMe_2R,$$

$$FcC{\equiv}CLi + R_3ECl \longrightarrow FcC{\equiv}CER_3,$$

$$FcC{\equiv}CLi + R_2ECl_2 \longrightarrow (FcC{\equiv}C)_2ER_2.$$
$$E = Si,\ Ge.$$

При расщеплении 1,1'-диметиленоксиферроцена литием в тетрагидрофуране с последующим взаимодействием с триметилхлорсиланом был получен с выходом 18% 1,1'-*бис*-(триметилсилилметил)ферроцен, $Fe(C_5H_4CH_2SiMe_3)_2$ [74].

Из литиевого производного 2-ферроценил-1,3-дитиана синтезирован силилзамещенный ферроценилдитиан, который под действием $HgCl_2/CdCl_2$ в водном ацетоне расщепляется до ферроценилтриметилсилилкетона [75]:

$$Fc{-}C(Li)\langle S{-}S\rangle + Me_3SiCl \longrightarrow Fc{-}C(SiMe_3)\langle S{-}S\rangle \xrightarrow{HgCl_2/CdCl_2} FcCOSiMe_3.$$

2. Синтез из натрийорганических производных ферроцена

Натрийорганические производные ферроцена используются в синтезе силил- и гермилферроценов гораздо реже, чем литийорганические соединения [15, 26, 32, 76—78]. При взаимодействии динатрийферроцена с триорганохлорсиланами и -германами наряду с 1,1'-дизамещенными ферроценами образуются значительные количества монозамещенных ферроценов, кроме того, выделено около 2% трисилилированного ферроцена [26].

В результате обработки триэтилхлорсиланом продуктов металлирования алкилферроценов амилнатрием получают смесь исходного и полисилилированных соединений [32, 78], из которой выделено около 16% 1-алкил-1'-триэтилсилилферроцена [78].

3. Синтез из магнийорганических производных ферроцена

Реактив Гриньяра, полученный из динатриевого производного ферроцена, при взаимодействии с трифенилбромгерманом дает, как и в случае самого динатриевого производного, смесь моно- и дизамещенных продуктов [26]; выход моногермильного производного достигает 32%, а дигермилферроцен образуется лишь в следах, хотя карбонилирование этой же реакционной массы приводит к очень незначительным количествам ферроценмонокарбоновой кислоты.

$$Fe(C_5H_4Na)_2 + MgBr_2 \longrightarrow Fe(C_5H_4MgBr)_2,$$
$$Fe(C_5H_4MgBr)_2 + Ph_3GeBr \longrightarrow FcGePh_3 + Fe(C_5H_4GePh_3)_2.$$

Галогенарилферроцены, например *п*-бромфенил- и 1,1'-ди(*п*-бромфенил)-ферроцены, при взаимодействии с магнием образуют реактив Гриньяра, который используется для синтеза производных фенилферроцена, имеющих в фенильном ядре в качестве заместителя кремний [79, 80]:

$$FcC_6H_4Br + Mg \longrightarrow FcC_6H_4MgBr \xrightarrow{R_3SiCl} FcC_6H_4SiR_3.$$

4. Синтез из ртутьорганических производных ферроцена

Взаимодействием диферроценилртути с двуххлористым оловом в полярных растворителях получают диферроценилдихлорстаннан [30, 81, 82].

$$Fc_2Hg + SnCl_2 \longrightarrow Fc_2SnCl_2.$$

Наибольшие выходы (70%) достигнуты в диметоксиэтане. В углеводородах в присутствии $SnCl_2$ происходит протодемеркурирование диферроценилртути [83].

Свободнорадикальная реакция диферроценилртути с $(R_3Sn)_2$ приводит к образованию триалкилстаннилферроценов с высокими выходами [83а]. При этом не происходит образования в качестве побочных продуктов 1,1′-дизамещенных ферроценов в отличие от синтеза $FcSnR_3$ через ферроцениллитий.

Поликонденсация 1,1′-*бис*-(хлормеркур)ферроцена с дихлорсиланами приводит к кремнийферроценсодержащим полимерам — порошкообразным или смолистым веществам, нерастворимым в органических растворителях [84, 85].

б. Гидросилилирование непредельных производных ферроцена и родственные реакции

В присутствии катализатора Спайера, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, легко протекает гидросилилирование винил- и этинилферроценов [39, 86, 86а]. Гидридсиланы с объемными заместителями у атома кремния (фенил, ферроценил) при взаимодействии с этинилферроценом дают только β-изомеры $FcCH{=}{=}CHSiR_3$:

$$FcCH{=}CH_2 + HSiR_3 \longrightarrow FcCH_2CH_2SiR_3,$$
$$R_3 = MeEt_2,\ Et_3,\ MePh_2,\ MeBu_2,\ Me_2(OSiMe_3);$$

$$FcC{\equiv}CH + HSiR_3 \longrightarrow FcCH{=}CHSiR_3,$$
$$R_3 = MePhFc,\ Ph_3,\ PhMe(C_5H_4)Mn(CO_3).$$

Гидридсиланы с менее объемными заместителями, например триэтилсилан, дают смесь α- и β-изомеров. Во всех случаях β-изомеры имеют *транс*-конфигурацию.

$$FcC{\equiv}CH + HSiEt_3 \longrightarrow FcC(SiEt_3){=}CH_2 + FcCH{=}CHSiEt_3.$$

Выходы продуктов гидросилилирования превышают 70%. Реакция этинилферроцена с ферроценсодержащим гидридсиланом протекает экзотермически, в остальных случаях требуется нагревание до 75—80° С.

Гидрогермилирование и гидростаннилирование винил- и этинилферроценов осуществляется при нагревании их с моногидридами германия и олова [87—89]:

$$FcCH{=}CH_2 + HSnR_3 \longrightarrow FcCH_2CH_2SnR_3,$$
$$FcC{\equiv}CH + HSnR_3 \longrightarrow FcCH{=}CHSnR_3, \qquad R = Bu,\ Ph,$$
$$FcC{\equiv}CH + HGePh_3 \longrightarrow FcCH{=}CHGePh_3.$$

Полученные этиленовые производные представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

Соединения, имеющие заместители у β-углеродного атома винилферроцена, инертны в реакциях гидросилилирования и гидростаннилирования [87, 89, 90].

в. Синтез с помощью реакций типа Фриделя—Крафтса

При ацилировании ферроцена хлорангидридами кремнийорганических кислот в присутствии хлористого алюминия в зависимости от соотношения исходных реагентов получают кремнийсодержащие моно- или 1,1′-диацилферроцены [91—96]:

$$FcH + R_3SiXCOCl \xrightarrow{AlCl_3} FcCOXSiR_3,$$

$$FcH + 2R_3SiXCOCl \xrightarrow{AlCl_3} Fe(C_5H_4COXSiR_3)_2.$$

Реакция описана для хлорангидридов алифатических и ароматических кислот, а также для замещенных ферроценов. В случае использования

хлорангидридов, содержащих у кремния атомы хлора, получают ферроценсодержащие хлорсиланы, которые чаще всего выделяют в виде соответствующих силоксанов или полисилоксанов [92, 93, 96]:

$$FcH + Cl_2MeSi(CH_2)_2COCl \xrightarrow{AlCl_3} [FcCO(CH_2)_2SiMeCl_2] \xrightarrow{H^+} [FcCO(CH_2)_2SiMeO]_n.$$

Хлористый алюминий медленно прибавляют к раствору ферроцена и кремнийзамещенного ацилхлорида. Попытки ацилирования предварительно приготовленным комплексом ацилхлорида с $AlCl_3$ были безуспешны, поскольку хлористый алюминий расщепляет связь кремний—углерод с одновременным выделением CO и образованием непредельного углеводорода [96]:

$$Me_3SiCH_2CH_2COCl + AlCl_3 \longrightarrow Me_3SiCl + CH_2{=}CH_2 + CO.$$

Аналогично хлорангидридам реагируют с ферроценом кремнийорганические изоцианаты [97]:

$$FcH + ClSiMe_2(CH_2)_3NCO \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlCl_3} [FcCONH(CH_2)_3SiMe_2]_2O.$$

Силилирование ферроцена винилсиланами ведет к образованию моно- и ди-β-силилэтилферроценов [97а]:

$$FcH + R_3SiCH{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} FcCH_2CH_2SiR_3 + Fe(C_5H_4CH_2CH_2SiR_3)_2.$$

Описано силилирование и гермилирование ферроцена хлор- и аминосиланами и -германами в присутствии катализаторов реакции Фриделя—Крафтса [98—100]:

$$FcH + Ph_2SiCl_2 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlCl_3} FcSi(OH)Ph_2,$$

$$FcH + Ph_2SiCl(NEt_2) \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlCl_3} FcSi(OH)Ph_2 + Fc_2SiPh_2,$$

$$FcH + Me_2SiCl(NMe_2) \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlCl_3} FcSi(OH)Me_2 + (FcSiMe_2)_2O,$$

$$FcH + (Me_2N)_2SiCl_2 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlCl_3} Fc_2Si(OH)_2 + Fc_3Si(OH),$$

$$FcH + (Me_2N)_2GeCl_2 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlCl_3} (Fc_2GeO)_3 + (Fc_3Ge)_2O.$$

Реакция протекает через промежуточный силикониевый или гермониевый ионы, которые в условиях проведения синтеза стабилизируются за счет образования π-комплекса с ферроценом [100]. Бо́льшие выходы производных германия по сравнению с кремнийорганическими производными обусловлены более эффективным π-комплексообразованием гермониевого иона, более слабой силой связи германий-азот и более высокой основностью азота, связанного с германием, что приводит к усилению координации атома азота с хлористым алюминием.

г. Реакции термической конденсации ферроцена с кремнийгидридами

Термическая конденсация ферроцена с хлоркремнийгидридами протекает при температуре 250—370 °C и давлении 30—40 *атм* [101, 102]:

$$FcH + R_nX_{3-n}SiH \longrightarrow FcSiX_{3-n}R_n + Fe(C_5H_4SiX_{3-n}R_n)_2 \qquad X = Hal.$$

Оптимальная температура реакции для Cl_3SiH — 340 °C, выход силилированных продуктов достигает 42% (22% моно- и 20% дисилилферроцена) [57]. Одновременно образуются кремнийгидридпроизводные ферроцена, полизамещенные кремнийорганические производные ферроцена, а также про-

дукты распада соединений по связи железо—кольцо — силилциклопентадиены. Увеличение выходов силилферроценов происходит при увеличении мольного соотношения гидридсилан : ферроцен. В случае эквимольных количеств ферроцена и трихлорсилана силилферроцены не образуются. Использование в качестве катализатора кислот Льюиса ($SnCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3) не приводит ни к увеличению выходов, ни к значительному снижению температуры реакциии [57].

Аналогично протекает образование кремнийорганических производных ферроцена из ферроцена и гидридсиланов под действием γ-излучения при комнатной температуре, однако выходы продуктов реакции невелики (3—11%); все полученные при этом силилферроцены, по данным ИК-спектров, содержат связь Si—H [57, 102].

д. Синтез из кислородсодержащих и других производных ферроцена

Кислородсодержащие производные ферроцена — альдегиды, кетоны и эфиры кислот — реагируют с реактивами Гриньяра, полученными из галогензамещенных кремнийорганических соединений, с образованием продуктов, содержащих кремний в боковой цепи. Альдегиды и кетоны образуют вторичные и третичные карбинолы [90, 102а]:

$$FcCOR + Me_3Si(CH_2)_nMgCl \longrightarrow FcC(R)(OH)(CH_2)_nSiMe_3. \qquad R = H,\ n = 1,\ 3;\ R = Me,\ Ph,\ n = 3.$$

Карбометоксиферроцены при взаимодействии с хлористым γ-триметилсилилпропилмагнием также превращаются в карбинолы [103]:

$$FcCOOMe + 2Me_3Si(CH_2)_3MgCl \longrightarrow FcC(OH)[(CH_2)_3SiMe_3]_2,$$

$$Fe(C_5H_4COOMe)_2 + 4Me_3Si(CH_2)_3MgCl \longrightarrow Fe\{C_5H_4C(OH)[(CH_2)_3SiMe_3]_2\}_2.$$

Однако хлористый триметилсилилметилмагний реагирует с эфирами кислот с образованием кетосиланов; при этом в случае эфира дикислоты в реакции участвует только одна карбометоксильная группа [103]:

$$FcCOOMe + Me_3SiCH_2MgCl \longrightarrow FcCOCH_2SiMe_3,$$

$$Fe(C_5H_4COOMe)_2 + Me_3SiCH_2MgCl \longrightarrow MeOCOC_5H_4FeC_5H_4COCH_2SiMe_3.$$

Трифенилстаннан при взаимодействии с кетонами и спиртами ферроценового ряда наряду с продуктами восстановления (алкилферроценами, карбинолами и простыми эфирами) образует также оловосодержащие производные ферроцена [87, 104]:

$$FcCOMe + HSnPh_3 \longrightarrow FcEt + FcCH(OH)Me + [FcCHMe]_2O + FcCH_2CH_2SnPh_3,$$

$$FcCH(OH)Me + HSnPh_3 \longrightarrow FcEt + [FcCHMe]_2O + FcCH_2CH_2SnPh_3.$$

1,1'-*бис*-(Оксиметил)ферроцен реагирует с аминосиланами, давая ферроценофаны с группой O—Si—O в мостике [105].

$$Fe(C_5H_4CH_2OH)_2 \xrightarrow{(Me_2N)_2SiR_2} Fe(C_5H_4CH_2O)_2SiR_2$$

Аналогичная реакция с *бис*-(диметиламино)диметилсиланом дает циклический мономер в смеси с низкомолекулярными полимерными продуктами, от которых не удается отделить ферроценофан. Проведение реакции при 0 °С

с последующей отгонкой диметиламина в вакууме при 100 °C приводит только к полимерным продуктам.

Ферроцен-1,1'-дитиол реагирует с Me_2ECl_2 (E=Si, Ge, Sn) в присутствии триэтиламина с образованием с высокими выходами 1,3-дитиа[3]ферроценофанов [105a]:

$$Fe(C_5H_4SH)_2 + Me_2ECl_2 \longrightarrow Fe(C_5H_4S)_2EMe_2$$

Использование $SnCl_2$ в этой реакции позволяет получить спироферроценофан [105a]:

$$Fe(C_5H_4SH)_2 + SnCl_2 \longrightarrow [Fe(C_5H_4S)_2]_2Sn$$

Натриевая соль ферроценсульфокислоты восстанавливается хлористым оловом в спирте с образованием дитиоферроценолята олова [106]. Продукт реакции был идентифицирован превращением его в тиоферроценилбензоат.

$$FcSO_2Na + SnCl_2 \longrightarrow (FcS)_2Sn \xrightarrow{PhCOCl} FcSCOPh.$$

При действии трифенилстанниллития на α-хлорвинилферроцен был получен 1-ферроценил-1-трифенилстаннилэтилен [88]:

$$FcCCl{=}CH_2 + Ph_3SnLi \longrightarrow FcC(SnPh_3){=}CH_2.$$

Ферроценилметиловый эфир тиогликолевой кислоты при конденсации с дибутилоловооксидом дает дибутилолово-S,S-*бис*-(ферроценилтиогликолят) [64]:

$$FcCH_2OCOCH_2SH + Bu_2SnO \longrightarrow Bu_2Sn(SCH_2OCOCH_2Fc)_2.$$

Ферроценкарбоновая кислота реагирует с дибутилоловооксидом с образованием карбоксилата олова:

$$FcCOOH + Bu_2SnO \longrightarrow Bu_2Sn(OCOFc)_2.$$

Карбоксильные группы в обоих соединениях по данным ИК-спектров являются бидентатными хелатообразующими лигандами, и координационное число атома олова равно 6.

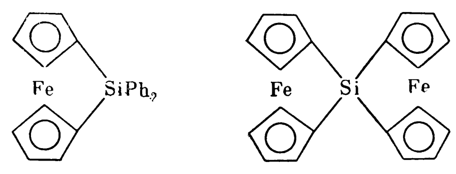
1,1'-*бис*-(Дифенилфосфино)ферроцен, $Fe(C_5H_4PPh_2)_2$, образует с кислотами Льюиса комплексы по атому фосфора; в случае SnX_4 выделены комплексы состава $Fe(C_5H_4PPh_2)_2 \cdot nSnX_4$, где $n{=}1{,}5$ и 2 [107]. Наиболее вероятной для $n{=}1{,}5$ является структура $Fe(C_5H_4PPh_2)_2SnX_2 \cdot (SnX_5)_2$.

II. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Соединения ферроцена с элементами IVБ группы — твердые или жидкие вещества, цвет которых изменяется от желтого до темно-красного и коричневого. Как правило, они устойчивы на воздухе при освещении и при нагревании.

Силилферроцены довольно устойчивы под действием электрического удара в масс-спектрометре: при температуре до 350° C и потенциале ионизации 8 *эв* моно- и дисилилферроцены, имеющие в качестве заместителей у атома кремния метильные, фенильные, винильные и этоксигруппы, образуют молекулярные ионы и претерпевают очень слабую фрагментацию [108].

Для ферроценофанов с одночленным кремниевым мостиком в УФ-спектре отмечен сильный батохромный сдвиг полосы поглощения 440 *нм* (в ферроцене) до 483 *нм*, что свидетельствует о значительном отклонении циклопентадиенильных колец от копланарности [28].



По данным рентгеноструктурного анализа в молекуле (1,1'-ферроцендиил)-дифенилсилана вследствие нарушения параллельности пятичленных циклов (двугранный угол составляет 19,2°) происходит искажение валентных углов при мостиковом атоме кремния и экзоциклические связи Si—C оказываются выведенными из плоскостей соответствующих циклопентадиенильных колец на угол 40° [28а].

В 1,1'-*бис*-(пентаметилдисиланил)ферроцене, $Fe(C_5H_4SiMe_2SiMe_3)_2$, вследствие сильного взаимного влияния заместителей циклопентадиенильные кольца отклонены от полностью заслоненной конформации на 6° [109].

По данным рентгеноструктурного анализа для диферроценилдихлорстаннана связь Sn—C отклонена от плоскости циклопентадиенильного кольца на 6,8° в сторону атома железа, что может быть вызвано прямым взаимодействием Sn. . .Fe, хотя не исключено, что это отклонение обусловлено особенностями упаковки молекул в кристалле [110].

Хронопотенциометрическое измерение четвертьволнового потенциала окисления моно- и *бис*-триметилсилилферроценов показало, что эти соединения подвергаются окислению труднее, чем это предсказывается на основании уравнения Тафта [111]. Увеличение устойчивости к окислению связывают с возможностью взаимодействия *d*-орбиталей атома кремния с h_{ag}-орбиталями ферроценового ядра или с π-орбиталями циклопентадиенильных колец, что уменьшает электронную плотность на железе и увеличивает устойчивость молекулы в целом.

Изучение ПМР-спектров триметилсилилферроцена и его 2-дейтероаналога позволило провести однозначное отнесение сигналов 2,5-(δ 4,07 м. д.) и 3,4-протонов (δ 4,3 м. д.), деэкранирование протонов в положении 3 и 4 также объясняют влиянием *d*-орбиталей атома кремния, оттягивающих электроны с π-орбиталей циклопентадиенильных колец [112].

Из сравнения формальных окислительно-восстановительных потенциалов пара- и мета-замещенных фенилдиметилферроценилсиланов, $FcSiMe_2C_6H_4R$, и фенилферроценилметанов, $FcCH_2C_6H_4R$, следует, что в отсутствие сильных резонансных взаимодействий передача индуктивного эффекта через атомы углерода и кремния в состоянии sp^3-гибридизации одинакова [113].

Определение основности ферроценилтриметилсилилкетона и сравнение полученной величины pK_a с основностью ацетилферроцена показали, что ферроценильная группа влияет на основность кетона в гораздо большей степени, чем триметилсилильная [75]. В то же время влияние триметилсилильной группы на положение частоты валентных колебаний карбонильной группы ν_{CO} значительно превышает влияние ферроцена.

Разработан быстрый метод количественного определения железа в силилферроценах, основанный на разложении соединений смесью хлористоводородной кислоты и персульфата аммония [114].

Изучение электрических свойств силоксанилферроценов показало, что эти соединения являются хорошими диэлектриками [8, 16].

Реакционная способность ферроценовых производных элементов IVБ группы изучена мало, за исключением кремнийферроценов. Несколько работ посвящено превращениям ферроценовых соединений олова.

Связь кремния с ферроценильной группой довольно прочна. Осуществлены многочисленные превращения с сохранением связи циклопентадиенильного кольца с кремнием. В большинстве своем это реакции, типичные для кремнийорганических соединений. В данном обзоре они объединены по группам. В частности, выделены превращения кремнийферроценов, не затрагивающие связей у кремния, и реакции, при которых происходит разрыв связи Si—Y, где $Y{=}NR_2$, OR, $OSiR_3$, Me или другие группы. Отдельно рассмотрены ферроценилметильные соединения кремния и германия, реакции поликонденсации и полиприсоединения и некоторые другие. Обсуждена также стереохимия замещения у атома кремния в ферроценилсиланах и проблема катиона силикония.

А. ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Триорганосилилферроцены, как правило, термически устойчивы до 370 °C и выше [14], тетраферроценилсилан не разлагается при нагревании до 475 °C [27]. Устойчивость тетраферроценильных производных олова, германия и свинца несколько ниже. Жидкие силоксанилферроцены при атмосферном давлении кипят при температурах выше 450 °C, при этом наблюдается их медленное разложение [8, 16, 115]. Термическая устойчивость силоксанилферроценов выше устойчивости силилферроценов. 1,1′-*бис*-(5-фенилгексаметилтрисилоксанил)ферроцен устойчив до 463 °C; при 366 °C в атмосфере азота потеря в весе через 10 час. составляет 0,4%, при 425 °C в этих же условиях — 5,9%. На воздухе термическое разложение *бис*-(ферроценилдиметилдифенилдисилилэтил)силоксана начинается при 480—500 °C, а *бис*-(ферроценилдиметилдифенилдисилилэтил)бензол устойчив при длительном нагревании на воздухе при 450° C [116].

При термическом разложении тригексилсилилферроцена на воздухе при 250 °C с выходом 16% образуется ферроцен [55].

Некоторые мостиковые силилферроцены при нагревании подвергаются реакциям разложения и перегруппировкам [18, 117]. Если соединения с трехчленным мостиком (типа IV) устойчивы в атмосфере азота при 340 °C в течение 80 час.,

$$\text{Fe}(C_5H_4\text{—}SiMe_2)_2X \quad \text{IV}, \qquad X = CH_2,\ O,\ SiMe_2.$$

то силилферроцен с пятичленным мостиком V в этих же условиях уже через 25 час. образует смесь ферроцена, триметилсилилферроцена и (триметилсилилметил)диметилсилилферроцена:

$$\text{Fe}(C_5H_4\text{—}SiMe_2\text{—}CH_2)_2SiMe_2 \ (\text{V}) \xrightarrow{340\ °C} FcH + FcSiMe_3 + FcSiMe_2CH_2SiMe_3.$$

1,1′-*бис*-(Органосилил)- и -(органогермил)ферроцены подвергаются при нагревании до 300 °C внутримолекулярной перегруппировке с образованием равновесной смеси с 1,3-изомерами. Соединения с четырехчленным мостиком (типа VI) претерпевают другую перегруппировку — образуют соединения с трехчленным мостиком VII. При R=H соединение VI дает ферроценофан VII с выходом >80%. При R=Me образуется смесь продуктов (до 60%), в основном состоящая из VII и VIII.

$$\text{VI} \longrightarrow \text{VII} + \text{VIII}$$

(VI: ферроцен с мостиком $-SiMe_2-CHR-CHR-SiMe_2-$ между кольцами; VII: $>CH-CH_2R$ между $SiMe_2$; VIII: $>CH_2$ между $SiMe_2$)

Термогравиметрическое исследование поликонденсационных оксисилановых полимеров на основе силандиолов и *бис*-(диметиламино)силанов показало, что ферроценсодержащие полимеры имеют по сравнению с аналогичными полимерами бензольного ряда более высокие температуры стеклования и несколько пониженную термическую стабильность [118].

Б. РЕАКЦИИ РАЗРЫВА СВЯЗИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОГО КОЛЬЦА С КРЕМНИЕМ

В кислой среде в триалкилсилилферроценах происходит разрыв связи кремний—циклопентадиенильное кольцо [119]:

$$C_5H_5FeC_5H_4SiR_3 \xrightarrow{H^+} C_5H_5FeC_5H_5.$$

Побочные процессы при этом незначительны, выходы ферроцена почти количественные (96%), окисления ферроцена в условиях инертной атмосферы удается избежать.

Протодесилилирование было использовано для определения относительной реакционной способности ферроцена и его производных в реакциях электрофильного замещения. Изучение скорости десилилирования триметилсилилферроцена, -осмоцена и -рутеноцена в метиловом спирте под действием соляной кислоты показало, что реакционная способность в реакциях электрофильного замещения понижается с уменьшением порядкового номера центрального атома [119]: рутеноцен > осмоцен > ферроцен.

Ферроценовые производные гораздо более реакционноспособны, чем аналогичные соединения бензольного ряда: скорость протодесилилирования триметилсилилферроцена при действии HCl в водном метаноле превышает скорость для триметилсилилбензола в $1{,}7 \cdot 10^5$ раз и для *п*-метоксифенилтриметилсилана — в $9{,}5 \cdot 10^2$ раз [120].

Реакционная способность 1-алкил-1′-триэтилсилилферроценов в реакции протодесилилирования понижается в ряду Me > *i*-Pr > H > *t*-Bu [78].

$$(R\text{-}C_5H_4)Fe(C_5H_4\text{-}SiEt_3) \xrightarrow[(HCl,\ MeOH)]{H_3O^+} (R\text{-}C_5H_4)Fe(C_5H_5) + Et_3SiOH. \qquad R = H,\ Me,\ i\text{-}Pr,\ t\text{-}Bu.$$

Если изменение реакционной способности в трех первых примерах можно объяснить с точки зрения межкольцевого влияния, то в случае *трет*-бутильного заместителя наблюдаемый порядок обусловлен главным образом стерическими факторами.

Значения логарифмов констант псевдопервого порядка реакции протодесилилирования находятся в линейной зависимости от концентрации соляной кислоты. Поскольку протодесилилирование протекает уже при умеренных концентрациях кислоты (0,05—0,5 *М*), концентрация протонированной формы ферроцена в этих условиях незначительна [120]. Изменения скорости реакции с изменением концентрации кислоты сравнимы для производных ферроцена и бензола [121]. Предполагают [121], что механизм реакции должен быть примерно одинаков в обеих сериях и атом железа не участвует в реакции электрофильного замещения кремния, а первоначальная атака реагента направлена непосредственно на кольцо.

26 Заказ № 2079

При действии сулемы на 1,1′-*бис*-(триметилсилил)ферроцен происходит образование смеси продуктов расщепления как по одной, так и по обеим связям кремний—циклопентадиен [33]:

$$(Me_3SiC_5H_4)_2Fe + HgCl \longrightarrow (Me_3SiC_5H_4)Fe(C_5H_4HgCl) + (ClHgC_5H_4)_2Fe$$

О расщеплении связи кремний—циклопентадиенильное кольцо в мостиковых дисилоксанах и в некоторых дисилилферроценах см. в разделе II. Г.

В. ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Кремний- и германийсодержащие производные ферроценилметила под действием кислых катализаторов претерпевают протодесилилирование [69]. Процесс протекает в метаноле и приводит к метилферроцену. Катализаторами являются протонные кислоты и кислоты Льюиса.

$$FcCH_2EMe_3 \xrightarrow[MeOH]{H^+} Fc{-}Me + Me_3EOMe. \qquad E = Si,\ Ge.$$

Предполагают [69], что первой стадией процесса является атака катализатора по атому железа, приводящая к ферроцениевой форме (протонирование в случае катализа протонными кислотами). Образование на железе положительного заряда облегчает нуклеофильный разрыв связи элемент—углерод.

Сольволиз ферроценилметильных производных в метаноле очень легко протекает также в присутствии окислителей [$FeCl_3$, J_2, $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$]; продуктом реакции в этом случае является метиловый эфир ферроценилкарбинола [69, 122]:

$$FcCH_2EMe_3 \xrightarrow[MeOH]{FeCl_3} FcCH_2OMe.$$

Реакция осуществляется через промежуточное образование катиона ферроцения, для полного ее завершения при отсутствии кислорода требуется два эквивалента хлорного железа [122].

Относительные скорости сольволиза не коррелируются с окислительными потенциалами и электроноакцепторными свойствами заместителей, поэтому для объяснения механизма реакции была предложена следующая схема [на примере (ферроценилметил)триметилсилана]:

$$FcCH_2SiMe_3 + Fe(III) \rightleftarrows [(Me_3SiCH_2C_5H_4)Fe^+(C_5H_5)]\ (\text{IX}) + Fe(II), \qquad (а)$$

$$\text{IX} + MeOH \longrightarrow \left[(^-CH_2C_5H_4)Fe^+(C_5H_5)\ (\text{X}) \rightleftarrows (^{\cdot}CH_2C_5H_4)Fe(C_5H_5)\ (\text{XI}) \right] + Me_3SiOMe + H^+, \qquad (б)$$

$$\text{XI} + Fe(III) \longrightarrow \left[(^{\cdot}CHC_5H_4)Fe^+(C_5H_5)\ (\text{XII}) \rightleftarrows (^+CH_2C_5H_4)Fe(C_5H_5)\ (\text{XIII}) \right] + Fe(II) \qquad (в)$$

$$\text{XIII} + MeOH \longrightarrow FcCH_2OMe + H^+. \qquad (г)$$

Стадия (*а*) включает обратимое окисление ферроцена с образованием ферроцений-катиона IX, который далее подвергается метанолизу на стадии (*б*) по высокополяризованной связи $Si—CH_2$; эта стадия является, вероятно, лимитирующей скорость. Образующийся при этом интермедиат X в результате внутримолекулярного переноса электрона трансформируется в радикал XI, который в условиях реакции быстро окисляется второй молекулой хлористого железа до катион-радикала XII. Возможность существования равновесия катион-радикала XII с ферроценилметильным катионом XIII [123] и превращение катиона XIII в метиловый эфир карбинола (стадия *г*) [68] — хорошо известные в химии ферроцена факты.

Образование радикала XI должно было бы приводить к продукту сдваивания — 1,2-диферроценилэтану, однако в реакционной массе не были обнаружены даже его следы. Это может быть объяснено одновременным существованием противоиона, например $Fe_2Cl_6^-$, который способствует очень быстрому окислению радикала XI на стадии (*в*). Если для окисления исходного соединения вместо хлорного железа выбрать другой реагент, например карбениевый ион, то можно ожидать образования в этом случае продукта сдваивания. Действительно, при действии хлористого водорода на эквимольную смесь [α-(триметилсилил)бензил]ферроцена и *п*-ферроценилбензилметиловый эфир, который в кислой среде дает ферроценилбензилкарбениевый ион, получают с количественным выходом соответствующий продукт сдваивания 1,2-диферроценил-1,2-дифенилэтан [70].

$$FcCHRSiMe_3 + FcCHROMe + HCl \xrightarrow{MeOH} FcRCH—CHRFc.$$

Если в реакцию брать в эквимольном соотношении [α-(триметилсилил)бензил]ферроцен и [*п*-метил-α-(триметилсилил)бензил]ферроцен, то получится смесь трех возможных продуктов — 1,2-диферроценил-1,2-дифенилэтана, 1,2-диферроценил-1,2-(*п*-толил)этана и 1,2-диферроценил-1-фенил-2-(*п*-толил)этана со статистически ожидаемыми выходами 23, 22 и 55% соответственно. Предложена следующая схема реакции [70]:

$$FcCHROMe + H^+ \longrightarrow FcC^+HR + MeOH,$$

$$FcCHR'SiMe_3 + FcC^+HR \longrightarrow [FcCHR'SiMe_3]^{+} + FcC^{\bullet}HR\,.$$

$$[FcCHR'SiMe_3]^{+} + MeOH \longrightarrow FcC^{\bullet}HR' + Me_3SiOMe + H^+,$$

$$FcC^{\bullet}HR + FcC^{\bullet}HR' \longrightarrow FcCH(R)—CH(R')Fc$$

Скорость реакции окислительного сольволиза для производных германия значительно выше, чем для производных кремния. Это является неожиданным для обычной, инициируемой основаниями атаки по атому германия или кремния.

Аналогично протекает сольволиз 1-*экзо*-триметилсилил-2,3-ферроценоиндена под действием безводного $FeCl_3$ в метаноле с образованием 1-*экзо*-метокси-2,3-ферроценоиндена [67]; при этом сохраняется конфигурация у атома углерода.

Г. ЗАМЕЩЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП У АТОМА КРЕМНИЯ

Здесь описаны реакции, при которых происходит разрыв связи Si—Y, где $Y = NR_2$, Cl, OR, $OSiR_3$. Сюда же включены немногочисленные примеры разрыва связи $Si—CH_3$. Все эти превращения типичны для органических соединений кремния, за исключением образования ферроценофанов с силоксановым мостиком.

Легко протекает нуклеофильный обмен аминогруппы у атома кремния. Таким способом были получены различные алкокси-, арокси- и хлорсилилферроцены [124, 125]:

$$FeSiMe_2(NEt_2) + RH \longrightarrow FcSiMe_2(OR), \qquad R = OEt,\ OC_8H_{17},\ OC_{10}H_7\text{-}\beta;$$

$$Fe(C_5H_4SiR_2NEt_2)_2 + HR' \longrightarrow Fe(C_5H_4SiR_2R')_2,$$

$$R' = Cl,\ OMe,\ OEt,\ OC_8H_{17},\ OPh,\ OC_6H_4Me,\ OC_{10}H_7,\ OSiPh_3.$$

Выходы колеблются от 75% до количественных. Легкость обмена уменьшается в ряду $Cl < OAr < OAlk < OSiPh_3$, а также при замене метильных групп у кремния на этильные. Обмен на трифенилсилоксигруппу происходит только в полярных растворителях, в остальных случаях реакция протекает в неполярных растворителях.

При действии алюмогидрида лития на алкоксисилил- и хлорсилилферроцены идет восстановление с количественным образованием гидридсиланов:

$$Fe(C_5H_4CH_2SiMe_2X)_2 + LiAlH_4 \longrightarrow Fe(C_5H_4CH_2SiMe_2H)_2, \qquad X = OBu\ [11],\ Cl\ [29].$$

Под действием кислот алкоксисилилферроцены гидролизуются до соответствующих ферроценилсилоксанов, причем в случае гетероаннулярных дизамещенных производных получаются ферроценофаны с силоксановым мостиком [8, 13].

$$Fe(C_5H_4SiMe_2OEt)_2 \xrightarrow{H^+} Fe(C_5H_4SiMe_2)_2O$$

Реакция идет при комнатной температуре в водном диоксане в присутствии каталитических количеств кислоты. При наличии двух алкоксигрупп у атома кремния реакция может протекать дальше. В водно-спиртовом растворе диоксана при повышении температуры до 80 °С образуется циклотетрасилоксан (смесь нескольких стереоизомеров) [13].

$$Fe[C_5H_4SiMe(OEt)_2]_2 \xrightarrow{H^+} Fe[C_5H_4SiMe(OEt)]_2O \longrightarrow [Fe(C_5H_4SiMe)_2O_2]_2$$

В отсутствие диоксана гидролиз 1,1′-*бис*-(диэтоксиметилсилил)ферроцена в водно-спиртовом растворе кислоты уже при 25 °С приводит к циклотетрасилоксану, который в этом случае образуется в виде только одного изомера; вторым продуктом реакции является мостиковый силандиол:

$$Fe[C_5H_4Si(Me)(OH)]_2O$$

Разрыв связи Si—OR под действием хлорсиланов также приводит к мостиковым силоксанам; реакция протекает при 200 °C в присутствии каталитических количеств хлорного железа [13]:

$$Fe(C_5H_4SiMe_2OEt)_2 + PhMe_2SiCl \xrightarrow{FeCl_3} Fe(C_5H_4SiMe_2)_2O$$

При гидролизе монозамещенных ферроценилхлорсиланов разбавленной соляной кислотой легко получаются дисилоксаны [40]; одновременно выделяется до 10% ферроцена вследствие протолиза связи кремний—циклопентадиенильное кольцо.

$$FcSiMe_2(CH_2)_3SiMeEtCl + H^+ \xrightarrow{H_2O} FcH + [FcSiMe_2(CH_2)_3SiMeEt]_2O.$$

Диметилхлорсилилферроцен при гидролизе в присутствии триэтиламина также дает дисилоксан [29]:

$$FcSiMe_2Cl + H_2O + Et_3N \longrightarrow [FcSiMe_2]_2O.$$

Более мягкий гидролиз в присутствии анилина позволяет получить диметилферроценилсиланол (выход 64%) [29]:

$$FcSiMe_2Cl + H_2O + PhNH_2 \longrightarrow FcSiMe_2(OH).$$

Гидролиз производных ферроцена, содержащих в боковой цепи дихлорсилильную группу, приводит к твердым полисилоксанам, содержащим в цепи мономерные единицы с ферроценовыми группами [95, 96]:

$$FcCOCH_2CH_2SiMeCl_2 \xrightarrow{H_2O} [FcCOCH_2CH_2Si(Me)O]_n.$$

Согидролиз γ-метилдихлорсилилпропионилферроцена с диметилдихлорсиланом позволяет получать сополимеры, содержащие одновременно группы $—SiMe_2O—$ и $—(FcCOCH_2CH_2)Si(Me)O—$ (выход 27%) [92, 95].

Концентрированная серная кислота реагирует с ω-ферроценоилалкилтриметилсиланами с отщеплением метана и образованием с высокими выходами (до 76%) дисилоксанов [92, 95]:

$$FcCO(CH_2)_nSiMe_3 + H_2SO_4 \longrightarrow [FcCO(CH_2)_nSiMe_2]_2O.$$

1,1′-Дисилилзамещенные ферроцены реагируют аналогичным образом, но продуктами реакции являются линейные полиферроцениленсилоксаны $—[—SiMe_2(CH_2)_2COC_5H_4FeC_5H_4CO(CH_2)_2SiMe_2O—]_n—$ и $—[—SiMe_2(CH_2)_4C_5H_4FeC_5H_4(CH_2)_4—SiMe_2O—]_n—$, образующиеся с количественными выходами [93, 126].

Взаимодействие *бис*-(γ-триметилсилилпропил)ферроцена с концентрированной серной кислотой в присутствии диметилдихлорсилана приводит к сополимерам, содержащим структурные единицы $—SiMe_2(CH_2)_3C_5H_4FeC_5H_4—$ $—(CH_2)_3SiMe_2O—$ и $—Me_2SiO—$ в соотношении 0,001 моля производного ферроцена на моль галогенсилана [93]

Силоксановый мостик в 1,3-(1,1′-ферроценилен)тетраметилдисилоксане раскрывается под действием литийорганических реагентов (фениллития, метиллития, 1-пиперидиллития) или амида натрия в жидком аммиаке; взаимодействие образующихся при этом соединений с хлорсиланами позволяет получать несимметричные дизамещенные силоксанилферроцены [9].

$$Fe(C_5H_4SiMe_2)_2O + RLi \longrightarrow Fe(C_5H_4SiMe_2R)(C_5H_4SiMe_2OLi) \xrightarrow{R_3'SiCl} Fe(C_5H_4SiMe_2R)(C_5H_4SiMe_2OSiR_3')$$

Фениллитий и метиллитий одинаково легко раскрывают силоксановый мостик в производных ферроцена, хотя в реакции с гексафенилдисилоксаном метиллитий инертен. Металлирование в циклопентадиенильное кольцо ферроцена при этом не наблюдается.

Если использовать в реакции ди-, три- и тетрахлорсиланы, то получаются ди-, три- и тетраферроценильные производные; 1,1'-*бис*-(диметилхлорсилил)ферроцен образует при этом трехъядерный силоксан:

$$(C_5H_4SiMe_2Ph)Fe(C_5H_4SiMe_2OLi) + (C_5H_4SiMe_2Cl)Fe(C_5H_4SiMe_2Cl) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow PhMe_2SiC_5H_4FeC_5H_4{-}SiMe_2OSiMe_2{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}SiMe_2OSiMe_2{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}SiPhMe_2$$

Взаимодействие литиевого производного и хлористого алюминия, вероятно, приводит к трехъядерному алюминату, который при перегонке в вакууме при 270 °С превращается в дисилоксан:

$$(C_5H_4SiMe_2Ph)Fe(C_5H_4SiMe_2OLi) + AlCl_3 \longrightarrow \left[\left((C_5H_4SiMe_2Ph)Fe(C_5H_4SiMe_2O{-})\right)_3Al\right] \xrightarrow{\Delta}$$

$$\longrightarrow \left((C_5H_4SiMe_2Ph)Fe(C_5H_4SiMe_2{-})\right)_2O$$

В то же время при гидролизе литиевого производного водным раствором хлористого аммония получают не дисилоксан, а диметилфенилферроценилсилан, т. е. происходит расщепление связи кремния с циклопентадиенильным кольцом. Вероятно, стадии расщепления предшествует промежуточное образование неустойчивого силанола $Me_2PhSiC_5H_4FeC_5H_4SiMe_2OH$. Взаимодействие диметилфенилхлорсилана с силазаном, полученным действием амида натрия на мостиковый дисилоксан, также приводит к монопроизводному [9]:

$$Fe(C_5H_4SiMe_2)_2O + NaNH_2/NH_3 \longrightarrow \left[(C_5H_4SiMe_2{-})Fe(C_5H_4SiMe_2ONa)\right]_2NH \xrightarrow{PhMe_2SiCl}$$

$$\longrightarrow (C_5H_5)Fe(C_5H_4SiMe_2OSiPhMe_2)$$

Гидролиз пиперидильного производного водным диоксаном легко протекает без разрыва Si—C-связей с отщеплением пиперидильной группы [9]:

$$[Fe(C_5H_4SiMe_2)_2O] + \text{LiN}(CH_2)_5 \xrightarrow{PhMe_2SiCl} Fe(C_5H_4SiMe_2N(CH_2)_5)(C_5H_4SiMe_2OSiMe_2Ph) \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow [Fe(C_5H_4SiMe_2-)(C_5H_4SiMe_2OSiMe_2Ph)]_2O$$

Д. ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНИЙФЕРРОЦЕНОВ, НЕ ЗАТРАГИВАЮЩИЕ СВЯЗЕЙ У АТОМА КРЕМНИЯ

Здесь описаны реакции кремнийферроценов, в результате которых происходят изменения в связанных с кремнием группах, но связи с кремнием не затрагиваются.

Так, кремнийсодержащие ферроценоилкетоны восстанавливаются по CO-группе алюмогидридом лития и амальгамированным цинком, образуют азиды при действии азида натрия и трихлоруксусной кислоты [91, 94]:

$$FcCO(CH_2)_3SiMe_3 \xrightarrow{LiAlH_4} FcCH(OH)(CH_2)_3SiMe_3$$

$$FcCO(CH_2)_3SiMe_3 \xrightarrow{Zn/Hg + HCl} Fc(CH_2)_4SiMe_3$$

$$FcCO(CH_2)_3SiMe_3 \xrightarrow{NaN_3 + Cl_3CCOOH} FcCH(N_3)(CH_2)_3SiMe_3$$

Кремнийсодержащие ферроценоилкетоны легко ацилируются хлорангидридами кислот в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса; замещение происходит в свободном циклопентадиенильном кольце [96, 127]:

$$FcCOCH_2CH_2SiMe_3 + o(p)\text{-}C_6H_4(COCl)_2 \xrightarrow{AlCl_3}$$
$$\longrightarrow o(p)\text{-}C_6H_4(COC_5H_4FeC_5H_4COCH_2CH_2SiMe_3)_2.$$

Аналогично протекает ацилирование *п*-триметилсилилбензоилферроцена дихлорангидридами терефталевой и адипиновой кислот [96, 127]. Кетонные группы в полученных соединениях восстанавливаются до метиленовых под действием алюмогидрида лития в присутствии хлористого алюминия [127], например:

$$p\text{-}C_6H_4(COC_5H_4FeC_5H_4COC_6H_4SiMe_3\text{-}p)_2 \xrightarrow[AlCl_3]{LiAlH_4}$$
$$\longrightarrow p\text{-}C_6H_4(CH_2C_5H_4FeC_5H_4CH_2C_6H_4SiMe_3\text{-}p)_2.$$

Реакционная способность галогена в *м*- и *п*-бромфенилдиметилсилилферроцене значительно отличается от реакционной способности бромферроцена и близка к *м*- и *п*-бромбензилферроцену [128]. В условиях взаимодействия бромферроцена с цианистой медью оба соединения инертны, но в более жестких условиях (нагревание в течение 10 час. при 185—190 °C) легко образуют с высокими выходами (70%) нитрилы, которые были превращены в соответствующие амиды, кислоты и их метиловые эфиры.

$$FcSiMe_2C_6H_4Br\text{-}p + CuCN \longrightarrow FcSiMe_2C_6H_4CN\text{-}p.$$

В отличие от бромферроцена *п*-бромфенилдиметилсилилферроцен реагирует с литием в эфире; реакция идет в трех направлениях: с образованием продукта металлирования, выделенного после карбоксилирования в виде *п*-диметилферроценилбензойной кислоты, продукта дегалогенирования диме-

тилфенилсилилферроцена и продукта сдваивания радикалов *п,п-бис*-(диметилферроценилсилил)дифенила.

$$FcSiMe_2C_6H_4Br\text{-}p + Li \xrightarrow{CO_2} FcSiMe_2C_6H_4COOH\text{-}p + FcSiMe_2Ph +$$
$$+ FcSiMe_2C_6H_4{-}C_6H_4SiMe_2Fc.$$

Атом хлора в 1,1'-*бис*-(хлорметилдиметилсилил)ферроцене при взаимодействии с фталимидом калия дает соответствующий фталимид, который в присутствии гидразингидрата в метиловом спирте превращается в диамин, выделенный в виде хлоргидрата [17]:

$$Fe(C_5H_4SiMe_2CH_2Cl)_2 + KN{<}(CO)_2C_6H_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Fe\left(C_5H_4SiMe_2CH_2N{<}(CO)_2C_6H_4\right)_2 \xrightarrow[2.\ HCl]{1.\ NH_2NH_2} Fe(C_5H_4SiMe_2CH_2NH_2 \cdot HCl)_2.$$

Тройная связь в кремнийсодержащих этинилферроценах, $FcC{\equiv}CSiR_3$ и $(FcC{\equiv}C)_2SiR_2$, инертна в условиях гидрирования над $Pd/CaCO_3$ при $R{=}Ph$, и гидрирование протекает только в присутствии никеля Ренея. В случае метильного производного ($R{=}Me$) присоединение водорода происходит очень быстро над палладиевым катализатором [73].

$$FcC{\equiv}CSiR_3 \xrightarrow{H_2} FcCH_2CH_2SiR_3,$$

$$(FcC{\equiv}C)_2SiR_2 \xrightarrow{H_2} (FcCH_2CH_2)_2SiR_2.$$

В аналогичных германийсодержащих этинилферроценах тройная связь более инертна [72]: присоединение водорода протекает только в присутствии никеля Ренея, а фенильное производное $(FcC{\equiv}C)_2GePh_2$ не гидрируется совсем. При гидрировании наряду с продуктами полного гидрирования наблюдается расщепление ${\equiv}C{-}Ge$-связи и образование этинилферроцена.

Аналогичные свойства проявляет двойная связь в кремнийзамещенных винилферроценах: гидрирование $FcCH{=}CHSiEt_3$ и $FcC(SiEt_3){=}CH_2$ легко протекает при использовании в качестве катализатора $Pd/CaCO_3$, а гидрирование $FcCH{=}CHSiPh_3$ можно осуществить только над никелем Ренея [86].

В результате взаимодействия надбензойной кислоты с 1,1'-*бис*-(винилдиметилсилил)ферроценом получают устойчивый к нагреванию диэпоксид (выход 70%) [129]:

$$Fe(C_5H_4SiMe_2CH{=}CH_2)_2 + PhCOOOH \longrightarrow Fe(C_5H_4SiMe_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2})_2.$$

Гомоаннулярные замещенные триметилсилилферроцены синтезированы на основе иодметилатов 1,2-триметилсилилзамещенных аминометилферроценов [62, 65, 66] (см. табл. 4 и 6 в гл. 12).

Аналогичные превращения осуществлены и для 1-(2-триметилсилил)-ферроценилметил-2-метилпиперидина [60]. Поскольку полученные соединения хиральны, они были разделены на стереоизомеры и выделены оптически чистыми. Синтез исходных соединений осуществлялся литированием аминов с последующим введением триметилсилильной группы (см. табл. 2). На примере данных соединений было показано, что введение лития в 1-ферроценилметил-2-метилпиперидин менее селективно, чем введение в диметиламинометилферроцен [66].

При действии бутиллития на 1-*экзо*-(триметилсилил)-2,3-ферроценоинден в смеси тетрагидрофуран—гексан с последующим гидролизом или алкоголизом в *трет*-бутиловом спирте исходное соединение превращается в *эндо*-

изомер, так как реакции 1-триметилсилил-2,3-ферроценоинденильного аниона стереоспецифичны и атака нуклеофила направляется исключительно в *экзо*-положение [67].

Осуществлена замена ртути на различные группы в $Me_3SiC_5H_4Fe—C_5H_4HgCl$ (см. табл. 6 в гл. 14) и последующие превращения заместителей [33, 130]:

$Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4CN$ ←(CuCN)— $Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4Br$ ←($CuBr_2$)— $Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4HgCl$

$Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4HgCl$ ⇄ (J / $HgCl_2$) $Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4J$

$Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4HgCl$ —(BuLi)→ $Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4Li$ —(RX)→ $Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4R$

R = CH_2OH, CHO, Ph_2COH, COPh, COMe, COOH, 2-пиридил, 2-хинолил, $PhNHCH_2$.

$Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4HgCl$ —($Cu(SCN)_2$)→ $Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4SCN$

$Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4SMe$ ←(MeMgJ)— $Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4SCN$ —(NaOH)→ $[Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4S—]_2$

$Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4SCN$ —(PhCOSH)→ $Me_3SiC_5H_4FeC_5H_4SCSNH_2$

При окислении кремнийферроценов $Fe(C_5H_4SiPh_3)_2$ и 1,3-(1,1′-ферроценилен)тетрафенилдисилоксана хлором в момент выделения (облучение растворов соединений в бензоле в присутствии гексахлорциклопентадиена) наблюдается образование соответствующих солей ферроцения; разрыв связей кремний—циклопентадиен и Si—O—Si при этом не происходит [131].

Е. КРЕМНИЙФЕРРОЦЕНЫ В РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

Как указано выше (см. раздел 1), гидросилилирование ненасыщенных производных ферроцена является одним из методов синтеза кремнийсодержащих ферроценов. Значительно чаще в реакции гидросилилирования используются сами кремнийферроцены. Они могут выступать как в качестве кремнийгидридной компоненты, так и в роли непредельной компоненты, содержащей ненасыщенную группу у атома кремния.

Впервые гидросилилирование непредельных кремнийорганических соединений ферроценового ряда в присутствии катализатора Спайера было осуществлено А. Д. Петровым с сотр. [40] на примере диметилаллилсилилферроцена и ряда гидридсиланов:

$$FcSiMe_2(CH_2CH{=}CH_2) + R_3SiH \longrightarrow FcSiMe_2CH_2CH_2CH_2SiR_3.$$

Реакция протекает экзотермически и для окончания требует небольшого нагревания. Присоединение происходит по правилу Фармера. Позже эта реакция была распространена на моно- и дивинилсилилферроцены, $FcSiMeR(CH{=}CH_2)$ [12, 39] и $Fe[C_5H_4SiMeR(CH{=}CH_2)]_2$ (R=Me, Et, Ph) [132]. В качестве гидридсиланов были использованы $HSiMeR_2$ ((R=Me, Ph), $HSiMe_2Ph$ и $HSiEt_3$. Выходы аддуктов составляют 70—95%. В условиях конкурирующего гидросилилирования с участием $HSiMePh_2$ исследована относительная реакционная способность ряда винильных производных ферроцена и найден следующий ряд возрастания реакционной способности [132]:

винилферроцен < изопропенилферроцен < диметилвинилсилилферроцен <

< метилэтилвинилсилилферроцен < метилвинилфенилсилилферроцен

При переходе от винилферроценов к винилсилилферроценам реакционная способность возрастает, что может быть связано с увеличением электронной плотности на двойной связи вследствие возрастания электронодонорного эффекта ферроцена за счет возможного взаимодействия заполненных уровней атома железа с вакантными *d*-орбиталями кремния. Дальнейшее увеличение реакционной способности C=C-связи при введении в силильную группу фенильного заместителя, по-видимому, обусловлено уменьшением эффекта p_π—d_π-сопряжения двойной связи и атома кремния вследствие конкурирующего p_π—d_π-связывания фенильного радикала с атомом кремния, что в итоге приводит к дополнительному возрастанию электронной плотности на двойной связи.

Гидросилилирование кремнийпроизводных ферроценилацетилена гидридсиланами протекает в более жестких условиях (при нагревании до 90—95 °С в течение 8—40 час.), чем незамещенного ферроценилацетилена [86]:

$$\mathrm{FcC{\equiv}CSiR_3 + HSiR'_3 \longrightarrow} \underset{\alpha\text{-изомер}}{\begin{matrix} \mathrm{Fc} & & \mathrm{SiR_3} \\ & \mathrm{C{=}C} & \\ \mathrm{R'_3Si} & & \mathrm{H} \end{matrix}} + \underset{\beta\text{-изомер}}{\begin{matrix} \mathrm{Fc} & & \mathrm{SiR_3} \\ & \mathrm{C{=}C} & \\ \mathrm{H} & & \mathrm{SiR'_3} \end{matrix}}$$

Соотношение α- и β-изомеров определяется природой заместителей как в непредельной компоненте, так и в гидридсилане. Гидросилилирование $FcC{\equiv}CSiR_3$ (R=Me и Et) триэтилсиланом приводит преимущественно к α-изомеру, а $FcC{\equiv}CSiPh_3$ — к β-изомеру. При этом наряду с образованием продуктов присоединения протекает расщепление связи $\equiv$C—SiR_3 (R — алифатический радикал) и получается $FcC({=}CH_2)SiEt_3$. Соотношение изомеров при присоединении трифенилсилана противоположное: $FcC{\equiv}CSiPh_3$ дает преимущественно α-изомер, а $FcC{\equiv}CSiR_3$ (R = Me и Et) — β-изомеры. Диферроценилэтинильные производные кремния $(FcC{\equiv}C)_2SiR_2$ (R = Me, Et, Ph) гидросилилируются с образованием смеси α,α- и α,β-изомеров, трифенилсилан дает также и β,β-изомер [132а].

Закономерность присоединения гидридсиланов к германийсодержащим ферроценилацетиленам, $FcC{\equiv}CGeR_3$ (R=Et, Ph) и $(FcC{\equiv}C)_2GeR_2$ (R=Me, Ph), та же, что и в случае кремнийсодержащих аналогов, однако реакция протекает гораздо медленнее, а количество побочных продуктов выше [132б]. При этом наряду с присоединением по тройной связи и расщеплением $\equiv$C—Ge-связи наблюдается реакция переметаллирования — германийорганический радикал замещается кремнийорганическим.

Ферроценилсиланы присоединяются к непредельным соединениям в присутствии катализатора Спайера в более жестких условиях. Для получения высоких выходов требуется продолжительное нагревание, причем если взаимодействие метилэтилферроценилсилана с гексеном-1 осуществляется при 70 °С, то винилсиланы реагируют с ферроценилгидридсиланами при температуре 150—200 °С. Реакция описана для моно- и 1,1′-*бис*-(гидридсилил)ферроценов. В качестве непредельной компоненты могут быть использованы оле-

фины с различными функциональными группами и винилсилоксаны. Присоединение идет также по правилу Фармера.

$$FcSiMeEtH + CH_2{=}CHR \longrightarrow FcSiMeEt(CH_2CH_2R), \quad R = Bu,\ SiEt_3\ [10, 57];$$

$$Fe(C_5H_4SiMe_2H)_2 + CH_2{=}CHR \longrightarrow Fe(C_5H_4SiMe_2CH_2CH_2R)_2,$$

$$R = COOMe,\ COOH,\ CH_2OSiMe_3,\ CH_2OH,\ CH_2NH_2,\ CH_2(SiMe_2O)_3SiClMe_2,$$

$$CH_2OCH_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2},\ CH_2SiMe_2OSiMe_3\ [133, 134].$$

С дивинилдиметилдифенилсилоксаном реакция протекает по двум винильным группам [57, 116]:

$$FcSiMePhH + CH_2{=}CH{-}\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}{-}O{-}\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Fc\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}{-}\underset{Me}{CH}{-}\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}{-}O{-}\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}{-}\underset{Me}{CH}{-}\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}Fc.$$

В отличие от остальных винилсиланов в этом случае присоединение по правилу Фармера практически не наблюдается (в ИК-спектре продукта реакции имеется полоса 1375 *см*$^{-1}$, соответствующая поглощению SiCHMeSi-группы). Ди(винилметилфенилсилил)бензол взаимодействует с ферроценилсиланом, давая *бис*-(ферроценилдиметилдифенилдисилилэтил)бензол [116].

В качестве непредельной компоненты в реакциях с ферроценилгидридсиланами использованы ацетилен и его гомологи. Синтез осуществляется при комнатной температуре или при нагревании в автоклаве. Силильная группа может быть непосредственно связана с циклопентадиенильным кольцом или отделена от него метиленовым мостиком:

$$Fe[C_5H_4(CH_2)_nSiMe_2H]_2 + CH{\equiv}CH \longrightarrow Fe[C_5H_4(CH_2)_nSiMe_2CH{=}CH_2]_2,$$

$$n = 0\ [134],\ 1\ [11];$$

$$Fe[C_5H_4(CH_2)_nSiMe_2H]_2 + CH{\equiv}CCR{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Fe[C_5H_4(CH_2)_nSiMe_2(CH{=}CHCR{=}CH_2)]_2,$$

$$R = H,\ Me;\ n = 0,\ 1\ [135].$$

Одновременно образуется некоторое количество продуктов полимерного характера, поскольку в связи с накоплением в реакционной массе винилсилилферроцена увеличивается содержание винильной компоненты, способной к реакции гидросилилирования с исходным ферроценилгидридсиланом. Полиприсоединение является основным направлением реакции при повышении температуры (см. раздел II. Ж настоящей главы).

Взаимодействие метилфенилферроценилсилана с замещенными ацетиленами в присутствии катализатора Спайера протекает экзотермически и оканчивается за 0,5—2 часа [86а].

$$Fc{-}\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}{-}H + HC{\equiv}CR \longrightarrow \underset{\beta\text{-изомер}}{Fc{-}\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}{-}CH{=}CHR} + \underset{\alpha\text{-изомер}}{Fc{-}\overset{Ph}{\underset{Me}{Si}}{-}CR{=}CH_2}$$

$$R = SiPh_3,\ SiEt_3,\ Ph.$$

Реакция регио- и стереоспецифична: во всех случаях в основном образуется β-изомер, а α-изомер получается в незначительных количествах. Продукты реакции имеют *транс*-конфигурацию.

Так же легко и стереоспецифично реагируют с FcSiMePhH диацетиленовые производные кремния, однако региоспецифичность реакции значительно ниже, чем для моноацетиленов — образуются как β,β-изомеры (в соответствии с правилом Фармера), так и α,α-изомеры (против правила Фармера). Однако количество β,β-изомеров выше, чем α,α-изомеров [135а].

$$\text{Fc—Si(Ph)(Me)—H} + \text{HC}\equiv\text{C—Si(R)(R')—C}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{Fc—Si(Ph)(Me)—CH=CH—Si(R)(R')—CH=CH—Si(Ph)(Me)—Fc} +$$

$$+\ \text{Fc—Si(Ph)(Me)—C(=CH_2)—Si(R)(R')—C(=CH_2)—Si(Ph)(Me)—Fc},$$

R = R′ = Et, Ph; R = Me, R′ = Ph.

Присоединение ферроценилгидридсиланов к ацетиленовым спиртам приводит к смеси изомеров [136]:

$$\text{FcSiMeRH} + \text{HC}\equiv\text{CCMeR'OH} \longrightarrow \text{FcSiMeRC(=CH_2)CMeR'OH} + \text{FcSiMeRCH=CHCMeR'OH},$$

$$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{—SiMeRH})_2 + \text{HC}\equiv\text{CCMeR'OH} \longrightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{—SiMeRCH=CHCMeR'OH})_2 +$$

$$+\ \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{—SiMeRCH=CHCMeR'OH})(\text{C}_5\text{H}_4\text{—SiMeRC(=CH_2)CMeR'OH})$$

R = Me, Ph; R′ = Me, Et.

Гидридсиланы с R=Me более реакционны, чем соединения с фенильными заместителями.

Ж. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ

1,1′-*бис*-Гидридсилильные производные ферроцена, $Fe(C_5H_4SiR_2H)_2$ $Fe(C_5H_4CH_2SiR_2H)_2$, в присутствии катализатора Спайера вступают в реакцию полиприсоединения с другими кремнийорганическими соединениями, содержащими концевые алкенилсилильные группы [например, с 1,3-дивинилтетраметилдисилоксаном, $(CH_2{=}CHSiMe_2)_2O$, а также с 1,1′-*бис*-(алкенилсилил)ферроценами, $Fe(C_5H_4SiR_2CH{=}CH_2)_2$ и $Fe(C_5H_4CH_2SiR_2CH{=}CH_2)_2$] с образованием термостабильных полимеров с ферроцениленовыми группами в главной цепи [11, 56, 134].

Несимметричные дисилильные производные, содержащие водород и непредельный радикал у разных атомов кремния, или моносилильные производные, содержащие одновременно связи Si—H и винильные группы у атома кремния, способны к образованию высокомолекулярных соединений за счет реакции полиприсоединения при нагревании в присутствии катализатора Pt/C [137]:

$$\text{FcSiH(Et)(CH=CH}_2) \longrightarrow -\left[-\text{Si(Et)(Fc)—CH}_2\text{—CH}_2-\right]_n-.$$

Кремнийферроцены с бутадиенильными или изопренильными группами у атома кремния (продукты гидросилилирования ферроценилгидридсиланами винилацетилена и изопропенилацетилена), $Fe[C_5H_4(CH_2)_nSiMe_2CH{=}CHCR{=}CH_2]_2$ (n=0, 1; R=H, Me), подвергаются анионной полимеризации под действием литийорганических соединений [135]. При степени превращения 15% образуются растворимые полимеры, а затем происходит сшивка за счет силилферроценовых групп:

$$\left[\begin{array}{l}-CH-CH{=}CR-CH_2- \\ \;| \\ SiMe_2-(CH_2)_n-C_5H_4FeC_5H_4-(CH_2)_n-SiMe_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad -CH-CH{=}CR-CH_2- \end{array}\right]_x$$

$n = 0,\ 1;\quad R = H,\ Me.$

По данным ИК-спектров полимеризация протекает только по типу 1,4-присоединения. Несмотря на наличие двух ненасыщенных групп на одну мономерную единицу, полимеры имеют высокие температуры размягчения и начинают разлагаться только при 200 °С [135].

1,1′-*бис*-(Диметилизопренилсилил)ферроцен с непредельными соединениями дает аддукты диенового синтеза. В случае малеинового ангидрида аддукт является мономерным:

$$Fe(C_5H_4SiMe_2CH{=}CHCMe{=}CH_2)_2 + \begin{array}{c} CO \\ \| \quad O \\ CO \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Fe\left[\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CH{=}CMe \\ C_5H_4SiMe_2CH \qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad CH-CH \\ \qquad\qquad\quad CO \qquad\; CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \end{array}\right]_2$$

Дифункциональные ненасыщенные соединения, такие, как 1,3-дивинилтетраметилдисилоксан, $(CH_2{=}CHSiMe_2)_2O$, и 1,1′-*бис*-(диметилвинилсилил)ферроцен, $Fe(C_5H_4SiMe_2CH{=}CH_2)_2$, образуют полимерные аддукты с ферроцениленовыми и циклогексеновыми группами в основной цепи с выходом 75—80%. Несмотря на наличие двойной связи, которая может легко окисляться, полимер с двумя ферроцениленовыми группами в мономерной единице в присутствии кислорода устойчив при температуре 200 °С в течение 6 час. [135].

$$CH_2{=}CH-\left[-SiMe_2-Y-SiMe_2-\underset{\underset{Me}{|}}{C_6H_8}-SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2-\underset{\underset{Me}{|}}{C_6H_8}-\right]_n-$$

$-SiMe_2-Y-SiMe_2CH{=}CH_2,\qquad Y = O,\ C_5H_4FeC_5H_4.$

Бифункциональные кремнийорганические производные ферроцена, полученные гидросилилированием олефинов с функциональными группами 1,1′-*бис*-(диметилсилил)ферроценом, вступают в реакции поликонденсации и полиприсоединения с образованием термостабильных линейных кремнийорганических ферроценсодержащих полимеров различных классов [129, 133].

1,1′-*бис*-(3-Оксипропил)диметилсилилферроцен (XIV) при кипячении в бензоле с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии пиридина дает полиэфир с молекулярным весом 6000; реакцию проводят со стехиометрическими количествами веществ, но после окончания конденсации добавляют еще небольшие количества диола для образования полимера с гидроксильными группами на концах цепи.

$$Fe[C_5H_4SiMe_2(CH_2)_3OH]_2 + ClCOC_6H_4COCl \longrightarrow$$
XIV
$$\longrightarrow HO-[-(CH_2)_3SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_3OCOC_6H_4COO-]_n-$$
$$-(CH_2)_3SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_3OH.$$

Высокая реакционная способность диола позволяет при кипячении его в бензоле с *п*-фенилендиизоцианатом получить полиуретан [129, 133]:

$$XIV + O{=}C{=}NC_6H_4N{=}C{=}O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HO-[-(CH_2)_3SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_3OCONHC_6H_4NHCO-]_n-$$
$$-(CH_2)_3SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_3OH.$$

Соль дикарбоновой кислоты $Fe(C_5H_4SiMe_2CH_2CH_2COONa)_2$ конденсируется с гексаметилендиамином при 10-часовом нагревании в высоком вакууме при 220 °С с образованием полиамида [129, 133]:

$$Fe(C_5H_4SiMe_2CH_2CH_2COONa)_2 + H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [OOC(CH_2)_2SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_2COO]^{2-}[NH_3(CH_2)_6NH_3]^{2+} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow -[-CO(CH_2)_2SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_2CONH(CH_2)_6NH-]_n-.$$

Конденсация ди-γ-силиламина, $Fe[C_5H_4SiMe_2(CH_2)_3NH_2]_2$, с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии стехиометрических количеств NaOH в качестве акцептора HCl в смеси вода—хлористый метилен приводит с количественным выходом к полиамидам с фениленовыми группами [129, 133]:

$$Fe(C_5H_4SiMe_2(CH_2)_3NH_2)_2 + ClCOC_6H_4COCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow -[NH(CH_2)_3SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_3NHCOC_6H_4CO-]_n-.$$

Кислотный гидролиз хлорсилоксана $Fe[C_5H_4SiMe_2(CH_2)_3(SiMe_2O)_3-$ $-SiMe_2Cl]_2$ позволяет получить вязкий полимер — $[-SiMe_2(OSiMe_2)_7(CH_2)_3-$ $-SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_3-]_n-$ с молекулярным весом 8000, а при взаимодействии со стехиометрическими количествами *п*-ди(оксидиметилсилил)-бензола в присутствии акцептора хлористого водорода (пиридина) образуется вязкий полимер, содержащий одновременно силоксановые, ферроцениленовые и фениленовые группы в основной цепи:

$$HO-[-SiMe_2C_6H_4(SiMe_2O)_4(CH_2)_3SiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2(CH_2)_3(SiMe_2O)_4-]_n-$$
$$-SiMe_2C_6H_4SiMe_2OH.$$

Диэпоксиды $Fe[C_5H_4SiMe_2(CH_2)_3OCH_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}]_2$ и $Fe[C_5H_4SiMe_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}]_2$ под действием диаминов или кислотных катализаторов, таких, как хлористый алюминий, превращаются в полностью нерастворимые стеклообразные полимеры [129, 133].

На основании реакции поликонденсации диолов с диаминосиланами были получены ферроценсодержащие силоксановые и оксисилановые полимеры; ферроцен может входить в состав как диольной компоненты, так и силиламинной [129, 133].

1,1′-Ди(оксиметил)ферроцен обладает высокой реакционной способностью в реакции конденсации с рядом *бис*-(диметиламино)силанов [105]. Реакция начинается в безводном толуоле в инертной атмосфере уже при 0 °С; для завершения процесса через 1—2 часа температуру поднимают до комнатной, а затем до 100 °С в вакууме для полноты удаления диметиламина. Если реакция начинается при комнатной температуре и выше, основным продуктом реакции $(Me_2N)_2SiR_2$ будет циклический мономер (см. раздел I.Б.д настоящей главы). Поскольку полученные полимеры содержат связи $-CH_2-O-Si-$, они чувствительны к гидролитическому разложению; при кипячении в водном тетрагидрофуране в течение часа гидролиз протекает полностью [105].

$$\text{Fe}(C_5H_4CH_2OH)_2 + (Me_2N)_2SiR_2 \longrightarrow \left[-CH_2-C_5H_4\text{FeC}_5H_4-CH_2-O-SiR_2-O-\right]_n$$

R = Me, Ph,

$$\text{Fe}(C_5H_4CH_2OH)_2 + \text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)-C_6H_4-\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2) \longrightarrow \left[-CH_2-C_5H_4\text{FeC}_5H_4-CH_2-O-SiMe_2-C_6H_4-SiMe_2-O-\right]_n.$$

Поликонденсация 1,1′-*бис*-(диметиламинодиметилсилил)ферроцена с силандиолами приводит к полимерам, содержащим силоксановые группировки [20].

$$\text{Fe}[C_5H_4SiMe_2(NMe_2)]_2 + HO-R-OH \longrightarrow \left[-SiMe_2-C_5H_4\text{FeC}_5H_4-SiMe_2-O-R-O-\right]_n$$

$R = -SiPh_2-$, $-SiMe_2-C_6H_4-SiMe_2-$,

$-SiMe_2-C_6H_4-C_6H_4-SiMe_2-$.

Реакция протекает в расплаве в присутствии избытка силандиола или в растворе толуола в условиях, описанных для конденсации ферроценилкарбинола с силиламинами. В случае диоксидифенилсилана образуется низкомолекулярный полимер, что связано с протеканием конкурирующей реакции внутримолекулярной циклизации, особенно заметной при проведении поликонденсации в растворе толуола; в этом случае выделен циклический продукт

$$\text{Fe}(C_5H_4-SiMe_2-O-)_2SiPh_2.$$

Введение фениленового фрагмента позволяет подавить реакцию циклизации, поэтому для двух других диолов получены более высокомолекулярные продукты [20].

Во всех случаях поликонденсация в расплаве приводит к более высокомолекулярным полимерам и к более узкому молекулярновесовому распределению, чем реакция в растворе.

Гидролитическая устойчивость полученных силоксанов гораздо выше, чем полимеров со связями C—O—Si: в условиях полного гидролиза ферроценилметилоксисилановых полимеров ферроценилсилоксановые полимеры гидролизуются менее чем на 5% [20].

Олигомерные полиэфиры, содержащие ферроцен и элементы IVБ группы, получены межфазной конденсацией динатриевой соли ферроцендикарбоновой кислоты с дигалогенидами элементов IVБ группы R_2EX_2 [138, 139]:

$$\mathrm{Fe(C_5H_4COO^-)_2} + \mathrm{R_2EX_2} \longrightarrow \left[-\mathrm{OOC{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}COO{-}ER_2}-\right]_n$$

Степень полимеризации n равна 2—5. Выходы олигомеров уменьшаются в ряду J > Br > Cl (для R_2SnX_2) и в ряду Sn > Ge > Si, а также с увеличением объема радикала R.

3. РЕАКЦИИ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАМИ IVБ ГРУППЫ

Разрыв связи элемент—элемент в ферроценильных производных, содержащих связи кремний—кремний, кремний—германий и германий—германий, на воздухе протекает гораздо легче, чем разрыв связи германия или кремния с углеродом циклопентадиенильного кольца. При очень низких концентрациях HCl (менее 0,05 *M*) заметного образования ферроцена не происходит, а связь элемент—элемент легко разрывается при концентрации кислоты менее 0,015 *M* [19, 140, 141].

Изучен алкоголиз соединений, содержащих фрагмент Fc—E—E, где E=Si и/или Ge. Если концентрация HCl менее 0,05 *M* при комнатной температуре и менее 0,005 *M* при температуре кипения растворителя, то разрывается связь E—E и сохраняется связь Fc—E.

Сольволиз монозамещенных ферроценов типа $FcSiMe_2EMe_3$ в этанольном растворе хлористого водорода протекает с образованием этоксипроизводных

$$\mathrm{FcSiMe_2EMe_3} \xrightarrow[\mathrm{EtOH}]{\mathrm{HCl}} \mathrm{FcSiMe_2(OEt)} + \mathrm{Me_3EOEt}. \qquad \mathrm{E = Si,\ Ge.}$$

При увеличении времени реакции возможно образование пентаметилдисилоксанилферроцена, $FcSiMe_2OSiMe_3$, который является продуктом вторичной конденсации диметилэтоксисилилферроцена с этокситриметилсиланом.

При сольволизе гермилзамещенных ферроценов продуктом реакции является 1,3-диферроценилтетраметилдигермоксан:

$$\mathrm{FcGeMe_2EMe_3} \longrightarrow \mathrm{(FcGeMe_2)_2O}.$$

1,1′-Дизамещенные ферроцены уже в присутствии следов кислоты образуют мостиковые силоксаны:

$$\mathrm{Fe(C_5H_4EMe_2E'Me_3)_2} \xrightarrow[\mathrm{EtOH}]{\mathrm{HCl}} \mathrm{Fe(C_5H_4EMe_2)_2O} \qquad \mathrm{E = E' = Si,\ Ge.}$$

Методом газожидкостной хроматографии было показано, что на начальной стадии сольволиза $Fe(C_5H_4SiMe_2SiMe_3)_2$ кроме мостикового силоксана образуются 1-этоксидиметилсилил-1′-пентаметилдисиланилферроцен, $EtOSiMe_2C_5H_4FeC_5H_4SiMe_2SiMe_3$, и 1-пентаметилдисилоксанил-1′-пентаметилдисиланилферроцен. Затем эти соединения в условиях сольволиза быстро превращаются в мостиковый силоксан.

Мостиковые дисиланы и дигерманы при сольволизе образуют аналогичные ферроцениленсилоксаны и -гермоксаны. Скорость их сольволиза гораздо выше, чем немостиковых производных, что может быть связано с внутренним напряжением системы, вызванным двухатомным мостиком.

Во всех случаях сольволиза моно- и дизамещенных ферроценов скорость разрыва связи Si—Si значительно выше скорости разрыва связи Ge—Ge.

В кислой среде разрыв связи элемент—элемент протекает только в присутствии окислителей (кислорода, хлорного железа, тетрахлорферрата фер-

$$\text{Fc}(\text{EMe}_2)_2 \text{ (1,1'-дисилил-мостик E—E)} \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{HCl}} \text{Fc}(\text{EMe}_2)_2\text{O (мостик E—O—E)} \qquad E = Si,\ Ge.$$

роцения). В этанольном растворе, свободном от следов кислорода, при концентрациях хлористого водорода 0,053 *М* пентаметилдисилилферроцен устойчив; наблюдается только медленный процесс протодесилилирования с образованием ферроцена. Считают, что на первой стадии сольволиза происходит образование иона замещенного ферроцения [140]. Сильный электроноакцепторный эффект группы ферроцения облегчает алкоголиз связи Е—Е, которая является гораздо более поляризуемой и, следовательно, более реакционноспособной, чем связь С—С. Для полного протекания сольволиза требуется 2 эквивалента хлорного железа на 1 эквивалент исходного дисилана. В случае использования каталитических количеств (1,5 мол.%) хлорного железа необходимо присутствие небольших количеств кислорода, что связано, скорее, с легкостью протекания процесса Fe(II) → Fe(III), регенерирующего трехвалентное железо под действием кислорода, чем с непосредственным участием последнего в окислении производных ферроцена.

К действию оснований ферроценовые производные со связью кремний—кремний устойчивы: кипячение 1,1′-ди(пентаметилдисилил)ферроцена в 0,012—0,14 *М* растворе метилата натрия в метиловом спирте в течение нескольких часов не приводит к изменению исходного вещества [19].

И. СТЕРЕОХИМИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМА КРЕМНИЯ В ФЕРРОЦЕНИЛСИЛАНАХ И ПРОБЛЕМА КАТИОНА СИЛИКОНИЯ

Вопрос о существовании иона силикония — структурного аналога карбениевого иона — как кинетически независимой частицы является дискуссионным, и однозначных доказательств его генерирования до сих пор не получено. В углеродной серии α-ферроценилкарбениевые ионы $Fc—C^+R_2$ обладают высокой стабильностью, поэтому предположили, что введение ферроценильной группы в α-положение к атому кремния приведет к значительной стабилизации возможного иона силикония, однако проведенные исследования не подтвердили это предположение.

Был синтезирован ряд асимметричных α-ферроценилсиланов, проведено изучение стереохимии реакций нуклеофильного замещения у атома кремния, определена абсолютная конфигурация полученных соединений и изучена кинетика их рацемизации под действием нуклеофильных растворителей.

$$\alpha\text{-Np—Si(Ph)(OMen)—H} + \text{FcLi} \longrightarrow \alpha\text{-Np—Si(Ph)(Fc)—H},$$

$$\alpha\text{-Np—Si(Ph)(OMen)—Cl} + \text{FcLi} \longrightarrow \alpha\text{-Np—Si(Ph)(Fc)—OMen},$$

$$\alpha\text{-Np—Si(Ph)(OMen)—OMe} + \text{FcLi} \longrightarrow \begin{cases} \alpha\text{-Np—Si(Ph)(OMen)—Fc} \\ \alpha\text{-Np—Si(Ph)(OMe)—Fc}, \end{cases}$$

где α-Np — это α-нафтил, а Men — ментил.

Действием ферроцениллития на диастереоизомеры бифункциональных силанов с известной абсолютной конфигурацией были получены монофункциональные ферроценилсиланы с хиральным атомом кремния [46, 47].

Синтез бифункциональных α-ферроценилсиланов был осуществлен исходя из α-нафтилсилана [47, 48]:

$$\alpha\text{-NpSiH}_3 + \text{FcLi} \longrightarrow \alpha\text{-Np(Fc)SiH}_2.$$

Взаимодействием α-нафтилферроценилсилана с *l*-ментолом в присутствии катализатора $(PPh_3)RhCl$ получена смесь диастереоизомеров α-нафтилферроценилментоксисилана, α-Np(Fc)Si(H)(OMen), из которой фракционной кристаллизацией выделен один из стереоизомеров.

На основе полученных моно- и бифункциональных производных была получена большая серия оптически активных α-ферроценилсиланов с различными заместителями у атома кремния [46—48, 142]. Методами химической корреляции, основываясь на абсолютной конфигурации известных соединений и исходя из положения, что ациклические хлорсиланы всегда реагируют с обращением конфигурации независимо от природы нуклеофила, была определена стереохимия различных стадий превращений и установлена абсолютная конфигурация полученных ферроценилсиланов. Показано, что замещение у атома кремния в α-ферроценилсиланах при действии BF_3, PhMgBr, EtMgBr и MeOH происходит с обращением конфигурации, а реакции с $PdCl_2$, MeLi и EtLi — с сохранением конфигурации. Ферроцениллитий реагирует по связи кремний—метоксигруппа с сохранением конфигурации, а по связи кремний—ментоксигруппа — с обращением конфигурации. Следовательно, введение ферроценильной группы в оптически активные силаны приводит к рацемизации. В целом стереохимия замещения в ферроценилсиланах находится в соответствии со стереохимией, наблюдаемой на других моделях ациклических монофункциональных силанов, и реакции нуклеофильного замещения в α-ферроценилсиланах высоко стереоспецифичны.

Монофункциональные оптически активные ферроценилсиланы устойчивы в течение 1—2 час., после чего происходит их полная рацемизация. В растворах скорость рацемизации значительно выше. Была изучена кинетика рацемизации серии приведенных ниже α-нафтилферроценилхлорсиланов под действием нуклеофильных растворителей [143], протекающая по первому порядку в отношении хлорсиланов.

```
    Fc              Fc              Fc
    |               |               |
α-Np—Si—Cl      α-Np—Si—Cl      α-Np—Si—Cl
    |               |               |
   i-Pr             Ph              C6H4OMe-p
```

При постоянной концентрации хлорсиланов константа скорости линейно изменяется с квадратом концентрации рацемизующего агента — гексаметапола в бензоле. Измерением скорости рацемизации при различных температурах определены энтальпия $\Delta H^{\neq}$ и энтропия $\Delta S^{\neq}$ активации. Было проведено сравнение скоростей рацемизации ферроценилхлорсиланов в зависимости от стерического окружения у атома кремния на примере α-нафтилферроценилхлорсиланов, α-Np(Fc)SiRCl (R =Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu), а также изучено изменение скорости рацемизации соединений с фиксированным окружением у атома кремния (в α-нафтилферроценилфенилхлорсиланах) в зависимости от природы электрофильного заместителя, находящегося в пара-положении фенильной группы:

```
    Fc              Fc              Fc
    |               |               |
α-Np—Si—Cl      α-Np—Si—Cl      α-Np—Si—Cl
    |               |               |
    Ph             C6H4Me-p        C6H4OMe-p
```

Полученные результаты полностью сходны с результатами, полученными для рацемизации не содержащих ферроценильных групп хлорсиланов, и свидетельствуют о преобладающем влиянии стерических факторов на скорость рацемизации. Введение ферроценильной группы вместо фенильной слегка уменьшает скорость рацемизации вследствие изменения пространственного окружения атома кремния. Эти результаты дают основание предполагать, что процесс рацемизации протекает с образованием гексакоординационного октаэдрического интермедиата XV или пентакоординационного иона силикония XVI, но не позволяют сделать между ними выбор.

solv solv
Cl R³ R¹
Si Si —R³
R¹ R² R²
solv XV solv XVI

solv – растворитель

Таким образом, стабилизирующие свойства ферроценильной группы, ярко выраженные в углеродной серии, не проявляются в случае кремния [143].

Были предприняты попытки генерировать ионы ферроценилсиликония, образующиеся при взаимодействии ферроценилдифенилсилана с перхлоратом трифенилкарбения в хлористом метилене при —60 °C [44]:

$$\mathrm{FcSiHPh_2 + Ph_3C^+ClO_4^- \longrightarrow [FcSi^+Ph_2] \xrightarrow{NaBD_4} FcSiDPh_2}.$$

Образующийся темно-зеленый интермедиат восстанавливается при действии $NaBD_4$ до исходного дейтерированного силана. Однако это не может служить однозначным доказательством образования иона силикония. Не исключена возможность, что интермедиат представляет собой ковалентное соединение силилперхлората $FcSiPh_2ClO_4$, поскольку фенильный аналог Ph_3SiClO_4 является предположительно ковалентным и восстанавливается боргидридом натрия до трифенилсилана [144].

Взаимодействие ферроценилдисилана с гексафторфосфатом трифенилкарбения ведет к образованию фторида $FcPh_2SiF$; при обработке реакционной массы боргидридом натрия выделен фторид и не обнаружено даже следов ферроценилдифенилсилана. Поскольку в этом случае также происходит изменение окраски раствора до зеленой, то нет оснований предполагать, что эта окраска обусловлена ионом силикония [144].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что даже если ферроценсодержащие α-гидридсиланы, $FcSiHR_2$, могут образовывать ион силикония, в настоящее время не получено однозначных доказательств его образования [145].

К. РЕАКЦИИ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Соединения диферроценилолова(IV) — диферроценилдихлорстаннан, диферроценилдифенилстаннан и диферроценилдицимантренилстаннан [52, 81, 146] — устойчивые на воздухе и на свету соединения, очень устойчивые термически. Лишь диферроценилдихлорстаннан при нагревании выше температуры плавления частично разрушается с выделением ферроцена.

Диферроценилдихлорстаннан подвергается протолизу при встряхивании бензольного раствора с концентрированной соляной кислотой; выход ферроцена через час составляет 80%.

В реакциях диферроценилдихлорстаннана с другими электрофильными реагентами (хлорангидридами уксусной и бензойной кислот, уксусным ангидридом) происходит расщепление связи олово—углерод и образование ферроцена.

При многочасовом кипячении диферроценилдихлорстаннана с органическим π-акцептором (тетрацианэтиленом) в ацетонитриле получают ферроцен (выход 86%) и цианоферроцен (выход 95%):

$$Fc_2SnCl_2 + (NC)_2C{=}C(CN)_2 \longrightarrow FcH + FcCN.$$

При действии галогенов диферроценилдихлорстаннан образует внутренние соли ферроцения — сравнительно устойчивые вещества синего или черного цвета. Термолиз солей приводит к образованию ферроцена.

$$(C_5H_4)Fe(C_5H_5){-}SnCl_2{-}(C_5H_4)Fe(C_5H_5) \xrightarrow{X_2} (C_5H_4)Fe^{+}(C_5H_5){-}SnCl_2X^{-}_2{-}(C_5H_4)Fe^{+}(C_5H_5)$$

Иодсодержащая ферроцениевая соль находится в равновесии с исходным станнаном и способна иодировать ацетон; при термолизе соединение превращается в иодферроцен [146].

Связи Sn—C в β-трифенилстаннилвинилферроцене легко расщепляются при действии брома и сулемы [88]:

$$FcCH{=}CHSnPh_3 + Br_2 \longrightarrow FcCH{=}CHBr,$$

$$FcCH{=}CHSnPh_3 + HgCl_2 \longrightarrow FcCH{=}CHHgCl.$$

В реакции полностью замещенных оловоорганических производных с сулемой порядок отщепления радикалов определяется их электронодонорными свойствами — в первую очередь отщепляется ферроценил. При сливании теплых растворов диферроценилдифенилстаннана или диферроценилдицимантренилстаннана с сулемой (в соотношении 1 : 2) сразу выпадает осадок ферроценилмеркурхлорида.

$$Fc_2SnPh_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow 2FcHgCl + Ph_2SnCl_2,$$

$$Fc_2Sn[CpMn(CO)_3]_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow 2FcHgCl + 2(CO)_3MnC_5H_4HgCl.$$

В случае Fc_2SnPh_2 образуется Ph_2SnCl_2, от которого фенильные группы отщепляются при кипячении реакционной смеси в бензольно-спиртовой среде. В случае диферроценилдицимантренилстаннана выделение цимантренилмеркурхлорида (наряду с ферроценилмеркурхлоридом) происходит в присутствии большого избытка сулемы (1 : 3) [52].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я.* Кремне-элементоорганические соединения. М.: Химия, 1966. 542 с.
2. Pat. 3062854 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 9145.
3. А. с. 278693 (СССР) / Зайцев В. А., Кабанов Б. К.; Опубл. в Б. И., 1970, № 26; РЖХим, 1971, 13Н113П.
4. А. с. 280478 (СССР) / Зайцев В. А., Кабанов Б. К., Егорова А. А. и др.; Опубл. в Б. И. 1970, № 28; РЖХим, 1971, 14Н130П.
5. *Mailey E. A., Dickey C. R., Goodale G. M., Matthews V. E.* — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 616.
6. *Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Сиднев А. И., Козлова Т. Н.* — В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов: Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. (1969 г.). Тамбов: НИИХимполимер, 1970, вып. 4, с. 123.
7. *Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Варфоломеева Н. А.* и др. — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 1749.
8. Pat. 3036105 (USA), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 16656.
9. *Kan P. T., Lenk C. T., Schaaf R. L.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 4038.
10. *Наметкин Н. С., Чернышева Т. И., Бабарэ Л. В.* — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 2258.
11. *Greber G., Hallensleben M. L.* — Makromol. Chem., 1967, Bd. 104, S. 77.
12. *Соколова Е. Б., Массарская С. М., Варфоломеева Н. А.* — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 1762.
13. *Schaaf R. L., Kan P. T., Lenk C. T.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 1790.
14. Pat. 3060215 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 6865.

15. *Goldberg S. I., Mayo D. W., Vogel M.* et al. — J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 824.
16. Pat. 3010982 (USA), 1961; C. A., 1962, vol. 57, 2253.
17. *Schaaf R. L., Kan P. T., Lenk C. T., Deck E. P.* — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1986.
17a. *Schore N. E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 7410.
18. *Kumada M., Tsunemi H., Iwasaki S.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 10, p. 111.
19. *Kumada M., Mimura K., Ishikawa M., Shiina K.* — Tetrahedron Letters, 1965, p. 83.
20. *Patterson W. J., McManus S. P., Pittman Ch. U., Jr.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1974, vol. 12, p. 837.
21. *Мифтахов М. С., Толстиков Г. А.* — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 930.
22. *Толстиков Г. А., Мифтахов М. С., Монаков Ю. Б.* — Там же, с. 1778.
23. *Кошутин В. И., Максимова Л. Н.* — Там же, с. 2754.
24. *Kumada M., Kondon T., Mimura K.* et al. — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 293.
25. *Abel E. W., Moorhouse S.* — Ibid., 1971, vol. 28, p. 211.
26. *Seyferth D., Hofmann H. P., Burton R., Helling J. F.* — Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 227.
27. Pat. 3410883 (USA), 1968; C. A., 1969, vol. 71, 13149.
28. *Osborne A. G., Whiteley R. H.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 101, p. C27.
28a. *Osborne A. G., Whiteley R. H., Meads R. E.* — Ibid., 1980, vol. 193, p. 345.
28б. *Stoeckli-Evans H., Osborn A. G., Whiteley R. H.* — Helv. chim. acta, 1976, Bd. 59, S. 2402.
29. *Rausch M. D., Schloemer G. C.* — Org. Prep. and Procedures, 1969, vol. 1, p. 131.
30. Pat. 3426053 (USA), 1969; *Johnson J. C.* Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973, p. 119.
31. *Rausch M., Vogel M., Rosenberg H.* — J. Org. Chem., 1957, vol. 22, p. 900.
32. *Benkeser R. A., Bach J. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 890.
33. *Marr G., White T. M.* — J. Chem. Soc. C, 1970, p. 1789.
34. Pat. 3509188 (USA), 1970; цит. по [30, p. 115].
35. *Halasa A. F., Tate D. P.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 769.
36. *Бердичевская К. М., Чугунов В. С., Петров А. Д.* — ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 1319.
37. *Массарская С. М., Соколова Е. Б.* — В кн.: Исследование в области химии и технологии органических веществ / Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. III. 1967, с. 83.
38. А. с. 284991 (СССР) / Соколова Е. Б., Массарская С. М., Варфоломеева Н. А.; Опубл. в Б. И., 1970, № 33, с. 25; С. А., 1971, vol. 74, 112216.
39. *Массарская С. М., Соколова Е. Б., Черепахина Г. В., Кораблева А. В.* — В кн.: Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений / Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. LXI, 1969, с. 170.
40. *Петров А. Д., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Головина Н. И.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 1118.
41. *Benkeser R. A., Goggin D., Schroll G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4025.
42. Pat. 2831880 (USA), 1958; РЖХим, 1961, 6Л129.
43. *Seyferth D., Helling J. F.* — Chem. and Ind., 1961, p. 1568.
44. *Corey J. Y., Gust D., Mislow K.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 101, p. C7.
45. *Тюрин В. Д., Ушаков Н. В., Губин С. П., Наметкин Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1407.
46. *Chauvière G., Corriu R., Royo G.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 78, p. C7.
47. *Corriu R., Larcher F., Royo G.* — Ibid., 1976, vol. 104, p. 161.
48. *Corriu R., Larcher F., Royo G.* — Ibid., 1975, vol. 92, p. C18.
49. *Toshihiro D., Hideo S., Toshio T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 288.
50. Pat. 3350434 (USA), 1967; C. A., 1968, vol. 68, 49789g.
51. Pat. 3390087 (USA), 1968; РЖХим, 1969, 21П269П.
52. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В., Яркевич А. Н.* — ДАН СССР, 1975, т. 221, с. 1337.
53. *Goldberg S. I., Keith L. H., Prokopov T. S.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 850.
54. *Goldberg S. I., Mayo D. W.* — Chem. and Ind., 1959, p. 671.
55. *Goldberg S. I., Mayo D. W., Alford J. A.* — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 1708.
56. *Greber G., Hallensleben M. L.* — Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 511.
57. *Бабарэ Л. В.* Синтез некоторых кремнийорганических производных ферроцена: Дис. . . . канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева, 1965.
58. *Slocum D. W., Stonemark F. E.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1677.
59. *Eberhard L., Lampin J.-P., Mathey F.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 80, p. 109.
60. *Aratani T., Gonda T., Nozaki H.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 2265.
61. *Aratani T., Gonda T., Nozaki H.* — Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 5453.
62. *Marr G.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 9, p. 147.
63. *Morris D. R., Rockett B. W.* — Ibid., 1972, vol. 40, p. C21.
64. *Morris D. R., Rockett B. W.* — Ibid., 1972, vol. 35, p. 179.
65. *Gokel G., Hoffman P., Klusacek H.* et al. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 77.
66. *Gokel G., Hoffman P., Kleimann H.* et al. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 1771.
66a. *Marquarding D., Burghard H., Ugi I.* et al. — J. Chem. Res. (Synopses), 1977, p. 82.
67. *Kondo T., Yamamoto K., Kumada M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 61, p. 347.
68. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А.* — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 1105.

69. *Kondo T., Yamamoto K., Omura T., Kumada M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. 287.
70. *Kondo T., Yamamoto K., Kumada M.* — Ibid., 1973, vol. 60, p. 303.
71. *Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 944.
72. *Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С.* — Сообщ. АН ГССР, 1975, т. 79, с. 357.
73. *Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С.* — ЖОХ, 1975, т. 45, с. 577.
73а. *Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С., Гвердцители И. М.* — ЖОХ, 1978, т. 48, с. 2386.
74. *Чуранов С. С., Лосева М. В., Уварова Т. Н.* — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1975, т. 16, с. 338.
75. *Reuter M. J., Damrauer R.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 82, p. 201.
76. Pat. 799067 (Gr. Brit.), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 15094.
77. Pat. 1116396 (BRD), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 6131.
78. *Benkeser R. A., Nagai Y., Hooz J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3742.
79. Pat. 3414597 (USA), 1968; цит. по [30, p. 140].
80. Pat. 1456277 (France), 1966; C. A., 1967, vol. 66, 115812w.
81. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В.* — ДАН СССР, 1973, т. 209, с. 1113.
82. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 652.
83. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 47.
83а. *Bitterwolf T. E., Ling A.* — Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem., 1977, vol. 7, p. 367.
84. А. с. 265444 (СССР) / Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Сапунцова Н. Д., Полякова И. П.; Опубл. в Б. И., 1970, № 10, с. 104.
85. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Сапунцова Н. Д., Суворова И. К.* — Высокомолекуляр. соединения; Крат. сообщ., 1970, т. 12, с. 442.
86. *Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С.* — Сообщ. АН ГССР, 1974, т. 76, с. 93.
86а. *Асатиани Л. П., Эль-Агами А. А., Гвердцители И. М.* — Там же, 1978, т. 90, с. 61.
87. *Patin H., Roullier L., Dabard R.* — Compt. rend., 1970, vol. C271, p. 1103.
88. *Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Новикова Н. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1372.
89. *Patin H., Dabard R.* — Bull. Soc. chim. France, 1973, Pt 2, p. 2764, XXIV; РЖХим, 1974, 8Ж471.
90. *У Гуань-ли, Соколова Е. Б., Лейтес Л. А., Петров А. Д.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 887.
91. Pat. 3321501 (USA), 1967; цит. по [30, p. 142].
92. Pat. 3324157 (USA), 1967; цит. по [30, p. 221].
93. Pat. 1396271 (France), 1965; C. A., 1965, vol. 63, 3077.
94. Pat. 1396273 (France), 1965; C. A., 1965, vol. 63, 7045.
95. Pat. 1396274 (France), 1965; C. A., 1965, vol. 63, 1820.
96. *Wilkus E. V., Rauscher W. H.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 2889.
97. Pat. 3649660 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 3Н124П.
97а. А. с. 524806 (СССР) / Миронов В. Ф., Григос В. И., Печурина С. Я., Ермакова О. Ф.; Опубл. в Б. И., 1976, № 30, с. 64.
98. Pat. 3759967 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 17П258П.
99. *Sollott G. P., Peterson W. R., Jr.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5054.
100. *Sollott G. P., Peterson W. R., Jr.* — Ibid., p. 6783.
101. А. с. 166336 (СССР) / Бабарэ Л. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И.; Опубл. в Б. И., 1964, № 22, с. 20.
102. *Бабарэ Л. В., Петровский П. В., Федин Э. И.* — ЖСХ, 1965, т. 6, с. 783.
102а. *Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Лейзерах В. С.* — ЖОХ, 1967, т. 37, с. 1594.
103. *Петров А. Д., Соколова Е. Б., Бакунчик Г. П.* — ДАН СССР, 1963, т. 148, с. 598.
104. *Patin H., Dabard R.* — В кн.: V Междунар. конгр. по металлоорган. химии (Москва): Тез. докл. М.: ВИНИТИ, 1971, т. 2, с. 228.
105. *Pittman Ch. U., Jr., Patterson W. J., McManus S. P.* — J. Polym. Sci. A-1, 1971, vol. 9, p. 3187.
105а. *Davison A., Smart J. C.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 174, p. 321.
106. *Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., Лукьянова И. Г.* — ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 853.
107. *Mann K. R., Morrison W. H., Jr., Hendrickson D. H.* — Inorg. Chem., 1964, vol. 13, p. 1180.
108. *Claney D. J., Spilners I. J.* — Anal. Chem., 1962, vol. 34, p. 1839.
109. *Hirotsu K., Higuchi T., Shimada A.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1557.
110. *Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Корольков В. В., Толстая Т. П.* — Координац. химия, 1975, т. 1, с. 1144.
111. *Hon G. L. K., McEwen W. E., Kleinberg J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 3949.
112. *Slocum D. W., Ernst C. R.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 1620.

113. *Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Губин С. П., Смирнова С. А.* — ДАН СССР, 1969, т. 186, с. 104.
114. *Мышлякова Л. В., Краснощеков В. В., Шатунова Т. Г., Седова И. В.* — Завод. лаб., 1964, т. 30, с. 944.
115. Chem. Eng. News, 1959, vol. 34, N 40, p. 24.
116. А. с. 165718 (СССР) / Бабарэ Л. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И.; Опубл. в Б. И., 1964, № 20, с. 14.
117. *Kumada M., Ogura M., Tsunemi H., Iskikawa M.* — Chem. Communs, 1969, p. 207.
118. *Pittman Ch. U., Jr., Patterson W. J., McManus S. P.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, p. 1715.
119. *Marr G., Webster D. E.* — J. Organometal. Chem., 1964, vol. 2, p. 99.
120. *Cerichelli G., Floris B., Illuminati G., Ortaggi G.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 3948.
121. *Marr G., Webster D. E.* — J. Chem. Soc. B, 1968, p. 202.
122. *Kondo T., Yamamoto K., Kumada K.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. C30.
123. *Rinehart K. L., Jr., Michejada C. J., Kittle P. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3162.
124. А. с. 280479 (СССР) / Зайцев В. А., Кабанов Б. К., Егоров Н. К., Егорова А. А.; Опубл. в Б. И., 1970, № 28, с. 27.
125. *Кабанов Б. К., Зайцев В. А., Варфоломеева Н. А.* и др. — ЖОХ, 1972, т. 42, с. 956.
126. Pat. 3326952 (USA), 1967; цит. по [30, p. 219].
127. Pat. 3313835 (USA), 1967; цит. по [30, p. 143].
128. *Тюрин В. Д., Наметкин Н. С., Губин С. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1868.
129. *Greber G., Hallensleben M. L.* — Makromol. Chem., 1966, Bd. 92, S. 137.
130. *Marr G., White T. M.* — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 30, p. 97.
131. *Spilners I. J.* — Ibid., 1968, vol. 11, p. 381.
132. *Соколова Е. Б., Массарская С. М., Датлова В. Г., Прокопова Л. К.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 2706.
132а. *Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С., Гвердцители И. М.* — Там же, 1979, т. 49, с. 788.
132б. *Асатиани Л. П., Зурабишвили Д. С., Гвердцители И. М.* — Там же, с. 1297.
133. *Greber G., Hallensleben M. L.* — In: International Symposium on Organosilicon Chemistry. Scientific Communs, Prague, 1965, vol. A/17, p. 91.
134. *Greber G., Hallensleben M. L.* — Makromol. Chem., 1965, Bd. 83, S. 148.
135. *Greber G., Hallensleben M. L.* — Ibid., 1967, Bd. 104, S. 90.
135а. *Асатиани Л. П., Эль-Агами А. А., Гвердцители И. М.* — Сообщ. АН ГССР, 1978, т. 90, с. 589.
136. *Гвердцители И. М., Асатиани Л. П., Киладзе С. Х.* — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 861.
137. *Наметкин Н. С., Чернышева Т. С., Притула Н. А.* и др. — Новые кремнийорганические соединения: Тез. докл. М.: НИИТЭХИМ, 1966, с. 30.
138. *Carraher Ch. E., Jr., Jorgensen S., Lessek P. J.* — J. Appl. Polym. Sci., 1976, vol. 20, p. 2255.
139. *Carraher Ch. E., Lessek P. J.* — Angew. Makromol. Chem., 1974, Bd. 38, S. 57.
140. *Kumada M., Nimura M., Yamamoto K., Ishikawa M.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 43, p. 307.
141. *Kondo T., Yamamoto K., Kumada M.* — Ibid., p. 315.
142. *Corriu R. J. P., Larcher F., Royo G.* — Ibid., 1975, vol. 102, p. C25; *Brelière C., Corriu R. J. P., Royo G.* — Chem. Communs, 1976, p. 906; J. Organometal. Chem., 1978, vol. 148, p. 107; *Corriu R. J. P., Moreau J. J. E.* — Nouv. j. chim., 1977, vol. 1, p. 71.
143. *Corriu R. J. P., Larcher F., Royo G.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 104, p. 293.
144. *Bickart P., Llort F., Mislow K.* — Ibid., vol. 116, p. C1.
145. *Barton T. J., Hovland A. K., Tully Ch. R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 5695.
146. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В.* — ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 1103.
147. *Johnson J. C.* Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp. 1973. 222 p.

Глава 16

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА

Из борорганических соединений ферроценового ряда довольно хорошо изучены ферроценилборные кислоты, синтезированы ферроценилборгалогениды, трифферроценилбор и ферроценильные производные карборанов.

Ферроценилборгалогениды получены прямым борированием ферроцена [1—5], а также через его ртутные производные [1]:

$$Fc{-}H + BX_3 \longrightarrow Fc{-}BX_2, \qquad X = Cl,\ Br,\ J,$$

$$Fc{-}HgCl + BCl_3 \longrightarrow Fc{-}BCl_2 + HgCl_2.$$

В первом случае наряду с ферроценилбордигалогенидами при температуре ниже 100 °C в сероуглероде выделена протонированная ферроцениевая соль $[(C_5H_5)_2Fe{-}H]^+BX_4^-$ [5]. При нагревании ферроцена с BJ_3 или BBr_3 получены диборильные производные [5],

$$(C_5H_5)_2Fe + BX_3 \xrightarrow[t,\ ^\circ C]{CS_2} Fe(C_5H_5)(C_5H_3(BX_2)_2) \qquad X = Br,\ J.$$

а с метил- или фенилиодборанами образуются смешанные ферроценилборильные производные [5].

$$Fc{-}H + RBJ_2 \xrightarrow[t,\ ^\circ C]{CS_2} Fc{-}B(R){-}J. \qquad R = Me,\ Ph.$$

Метилирование борильной группы $Fc{-}B(CH_3)J$ тетраметилоловом приводит к ферроценил(диметил)борану [5]:

$$Fc{-}B(Me){-}J + (CH_3)_4Sn \longrightarrow Fc{-}BMe_2.$$

Триферроценилбор получен при взаимодействии литийферроцена с эфиратом трехфтористого бора [2]:

$$Fc{-}Li + BF_3 \cdot OEt_2 \longrightarrow Fc_3B.$$

При нагревании $Fc{-}BJ_2$ с BJ_3 происходит замещение водорода в свободном пятичленном кольце на BJ_2-группу [4]:

$$Fc{-}BJ_2 + BJ_3 \longrightarrow Fe(C_5H_4BJ_2)_2.$$

Осуществлена замена иода в $Fc{-}BJ_2$ на хлор-, фтор- и другие группы, а также выделены комплексы с пиридином и диметилсульфидом [5]. $Fc{-}BJ_2$ окисляется иодом с образованием внутренней соли $[Fc{-}H]^+BJ_3^-$ [5].

Борные кислоты легко получаются при гидролизе ферроценилборгалогенидов [1, 2, 5]. Однако основной метод синтеза ферроценилборных кислот — реакция литийферроценов с $(BuO)_3B$, приводящая после гидролиза к соответствующим борным кислотам (см. гл. 14).

Борные кислоты ферроценового ряда имеют важное препаративное значение в химии ферроцена. Ферроценил- и ферроценилендиборные кислоты по свойствам подобны арилборным кислотам, но более реакционноспособны.

Изучена кинетика и механизм реакции протодеборирования ферроценилборных кислот в умеренно концентрированной серной кислоте [6]. Ско-

рость протодеборирования ферроценилборной кислоты водно-спиртовой H_2SO_4 в $7 \cdot 10^6$ раз выше, чем фенилборной [6].

Замена $B(OH)_2$-группы как в моно-, так и в диборных кислотах происходит в мягких условиях с хорошими выходами. Ферроценилборные кислоты использованы для синтеза хлор-, бром- [7, 8], ацилокси- [9—11], ртутных [7, 8, 12], фталимидо- [13] и других производных ферроценового ряда.

$$Fc{-}B(OH)_2 \begin{cases} \xrightarrow{CuCl_2} Fc{-}Cl \\ \xrightarrow{Cu(OCOR)_2} Fc{-}OCOR \\ \xrightarrow{HgX_2} Fc{-}HgX \end{cases}$$

При взаимодействии ферроценилборной кислоты с аммиачным раствором окиси серебра образуются ферроцен и диферроценил [7], а из хлорферроценилборной кислоты таким способом получен 1′,6′-дихлордиферроценил [9].

При действии солей меди на 1,1′-ферроцениленди борную кислоту происходит сначала замена только одной группы $B(OH)_2$ [7, 9]. Это позволило получить серию производных ферроцена с двумя различными заместителями [7, 8, 11, 12, 14]:

$$Fe[C_5H_4B(OH)_2]_2 \xrightarrow{CuX_2} XC_5H_4FeC_5H_4B(OH)_2 \xrightarrow{HgX_2}$$
$$\longrightarrow XC_5H_4FeC_5H_4HgX. \qquad X = Cl,\ Br.$$

При нагревании 1,1′-ферроцениленди борной кислоты с углекислой медью в пиридине образуется ферроцен и небольшие количества α-пиридилферроцена [15].

Ферроценилборная кислота, ее гетероаннулярно замещенные хлор- и бромпроизводные и 1,1′-ферроцениленди борная кислота с *о*-фенилендиамином образуют соответствующие борабензимидазолы [16, 17], которые при гидролизе в кислой среде дают исходные борные кислоты.

Из 1,1′-ферроцениленди борной кислоты и ее бутилового эфира при действии 3,3′-диаминобензидина образуется ферроцен и полимерные продукты [17, 18]:

$$Fe[C_5H_4B(OC_4H_9)_2]_2 + (NH_2)_2C_6H_3{-}C_6H_3(NH_2)_2 \longrightarrow \left[{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}B\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C_6H_3{-}C_6H_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle B{-}\right]_n + Fc{-}H.$$

При действии галогенидных солей меди на 2-замещенные ферроценилборные кислоты получаются соответствующие 2-замещенные галогенферроцены [19—24]:

$$C_5H_5FeC_5H_3(R)B(OH)_2 \xrightarrow{CuX_2} C_5H_5FeC_5H_3(R)X \qquad R = \alpha\text{-}C_5H_4N,\ CH_2NMe_2,\ Cl;\ X = Cl,\ Br.$$

При реакции 2-(α-пиридил)- и 2-диметиламинометилферроценилборных кислот с ацетатом меди образуются дизамещенные диферроценилы (смесь стереоизомеров) [23, 25].

Осуществлена замена $B(OH)_2$-группы на серебро в гомо- и гетероаннулярных галогенферроценилборных кислотах [24, 26, 27]:

$$\text{Cl-C}_5\text{H}_3(\text{B(OH)}_2)\text{FeC}_5\text{H}_5 \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} \text{Cl-C}_5\text{H}_3(\text{Ag})\text{FeC}_5\text{H}_5$$

Для 2-диметиламинометилферроценилборной кислоты, а также для гетероаннулярных ацетокси- и метоксиферроценилборных кислот осуществлена замена $B(OH)_2$-группы на HgCl [14]:

$$(HO)_2B\text{-}C_5H_4FeC_5H_4\text{-}X \xrightarrow{HgCl_2} ClHg\text{-}C_5H_4FeC_5H_4\text{-}X \qquad X = OCOMe,\ OMe.$$

С пиридинатом тетрафенилбората меди ферроценилборная кислота реагирует с образованием фенилферроцена, ферроцена и диферроценила [28]:

$$Fc{-}B(OH)_2 \xrightarrow{Cu(BPh_4)_2 \cdot Py} Fc{-}Ph + Fc{-}H + Fc{-}Fc.$$

Для 1,1′-бромферроценилборной кислоты в аналогичных условиях выделены только фенилферроцен и 1,1′-дифенилферроцен [28].

Изучено действие магнийорганических соединений на ферроценилборные кислоты. Найдено, что при действии бромистого фенилмагния (взятого в большом избытке) на ферроценилборную кислоту образуется анион трифенилферроценилбората, легко окисляющийся на воздухе с образованием внутренней ферроцениевой соли (цвиттер-иона), строение которой подтверждено ее реакцией с сулемой [29, 30].

$$C_5H_5FeC_5H_4\text{-}B(OH)_2 \xrightarrow{PhMgBr} C_5H_5FeC_5H_4\text{-}\bar{B}(Ph)_3 \xrightarrow{O_2}$$

$$\longrightarrow C_5H_5Fe^+C_5H_4\text{-}\bar{B}(Ph)_3 \xrightarrow{HgCl_2} C_5H_5Fe^+C_5H_4\text{-}HgCl\ \ HgCl_3^- + 3PhHgCl.$$

При нагревании бората трифенилферроцения в пиридине происходит фенилирование свободного циклопентадиенильного кольца и образуется пиридинат дифенил-1,1′-(фенилферроценил)бора [30]:

$$C_5H_5Fe^+C_5H_4\text{-}\bar{B}Ph_3 \xrightarrow[t,\ ^\circ C]{Py} Ph\text{-}C_5H_4FeC_5H_4\text{-}BPh_2 \cdot Py$$

Для этой реакции предложен механизм «рикошетного замещения», подобный предполагаемому для цианирования ферроцениевых солей.

При нагревании пиридината дифенил-1,1′-(фенилферроценил)бора в спирте образуется фенилферроцен и дифенилборная кислота, а при действии PhMgBr — внутренняя ферроцениевая соль — борат трифенил-1,1′-(фенилферроцения) [30]:

$$C_5H_4(BPh_2\cdot Py)FeC_5H_4Ph \xrightarrow[t,\ ^\circ C]{EtOH} Fc{-}Ph + Ph_2BOH$$

$$C_5H_4(BPh_2\cdot Py)FeC_5H_4Ph \xrightarrow[2.\ H_2O;\ O_2]{1.\ PhMgBr} C_5H_4(\bar{B}Ph_3)Fe^+C_5H_4Ph$$

При действии бромистого фенилмагния на 1,1′-хлорферроценилборную кислоту образуется анион трифенил-1,1′-хлорферроценилбората, который не окисляется кислородом воздуха и выделен в виде N-этилпиридиниевой соли [30]:

$$ClC_5H_4FeC_5H_4B(OH)_2 \xrightarrow[2.\ [C_5H_5\overset{+}{N}Et]Br^-]{1.\ PhMgBr;\ H_2O} ClC_5H_4FeC_5H_4\bar{B}Ph_3[C_5H_5\overset{+}{N}Et]$$

Если на продукт реакции после разложения водой подействовать хиноном, то сразу образуется внутренняя соль $ClC_5H_4Fe^+C_5H_4\bar{B}Ph_3$.

При облучении метанольного раствора $Fc{-}B(OH)_2$ образуется ферроцен [31].

Химические свойства других ферроценильных производных бора изучены очень мало. Известно лишь, что $Fc{-}BX_2$ при гидролизе легко превращаются в борные кислоты [1, 2, 5]. С триметиламином, пиридином и тетрагидрофураном $Fc{-}BCl_2$ образует комплексы состава 1 : 1, а с диметиламином получается комплекс $C_5H_5FeC_5H_4B(NMe_2)_2$ [1, 3].

Описан обмен иода и брома на хлор и фтор в $Fc{-}BJ_2$ и $Fc{-}BBr_2$ [4], а также в дизамещенных ферроценах $Fe(C_5H_4BJ_2)_2$ и $Fe(C_5H_4BBr_2)_2$. Исследованы мёссбауэровские спектры ферроценилборгалогенидов $Fc{-}BX_2$ и $Fe(C_5H_4BX_2)_2$, (X = F, Cl, Br или J) [32].

Синтезировано несколько карборанильных производных ферроцена. 1-Ферроценил-*о*-карборан получен при действии *бис*-(ацетонитрил)декарборана на ферроценилацетилен [33]:

$$Fc{-}C{\equiv}CH + B_{10}H_{14} + CH_3CN \xrightarrow[110\ ^\circ C]{} Fc{-}CB_{10}H_{10}CH\text{-}o + 2H_2.$$

Из (хлорметил)ферроцена и литиевых производных *о*- и *м*-алкилкарборанов образуются (ферроценилметил)алкилкарбораны [1].

$$Fc{-}CH_2Cl + o\text{-}LiCB_{10}H_{10}CR \longrightarrow Fc{-}CH_2{-}CB_{10}H_{10}CR\text{-}o. \qquad R = Me,\ i\text{-}Pr.$$

3-*о*-Карборанилферроцен получен при действии на ферроценилбордихлорид натриевого производного *о*-карборана [2].

$$Fc{-}BCl_2 + Na_2B_9C_2H_{11} \xrightarrow[-80^\circ C]{THF} Fc{-}B_{10}H_9C_2$$

Это же соединение образуется при нагревании карборанилзамещенного циклопентадиенильного комплекса железа с бромистым циклопентадиенил(дикарбонил)железом [34].

$$HC{-}CH\ B_{10}H_9C_5H_4(CO)_2FeBr + BrFe(CO)_2C_5H_5 \xrightarrow{200^\circ C} Fc{-}B_{10}H_9C_2$$

Описаны производные ферроцена, содержащие *о*-карборанильные группы в обоих циклопентадиенильных кольцах. Синтез осуществлен двумя путями: при нагревании циклопентадиенжелезотрикарбонильного производного 2-ме-

тил-*о*-карборана и при взаимодействии $FeCl_2$ с литиевым производным циклопентадиенилметил-*о*-карборана [34].

При нагревании *бис*-(циклопентадиенжелезотрикарбонильного) производного *о*-карборана образуется 1,1'-(1,2-*о*-карборанилен)ферроцен [35].

Литиевые производные винил- и 1-изопропенилкарборана при действии Fc—COCl превращаются в соответствующие ферроценоилкарбораны [36].

$Li—C(B_{10}H_{10})C—C(R)=CH_2$ + Fc—COCl ⟶ $Fc—CO—C(B_{10}H_{10})C—C(R)=CH_2$

R = H, Me.

Из хлористой ферроценилртути и фенилкарбораниллития получена фенилкарборанилферроценилртуть [37].

$Fc—HgCl + Li—C(B_{10}H_{10})C—Ph \longrightarrow Fc—Hg—C(B_{10}H_{10})C—Ph$

Описан перхлорат карборанилдиферроценилкарбония [38].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kotz J. C., Post E. W.* — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1661. *Schmalz S. W., Haworth D. T.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1977, vol. 39, p. 1715.
2. *Post E. W., Cooks R. G., Kotz J. C.* — Ibid., 1970, vol. 9, p. 1670; *Epton R., Marr G., Rogers G. K.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 150, p. 93.
3. *Kotz J. C., Post E. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 4503.
4. *Ruf W., Fueller M., Siebert W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 64, p. C45.

5. *McVey S.*, *Morrison I. G.*, *Pauson P. L.* — J. Chem. Soc. C, 1967, p. 1847; *Ruf W.*, *Renk T.*, *Siebert W.* — Ztschr. Naturforsch., 1976, Bd. 31b, S. 1028; *Renk T.*, *Ruf W.*, *Siebert W.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 120, p. 1.
6. *Cerichelli G.*, *Floris B.*, *Illuminate G.*, *Ortaggi G.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 3948; *Floris B.*, *Illuminati G.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 150, p. 101.
7. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 1004.
8. *Nesmejanow A. N.*, *Sasonowa W. A.*, *Drozd V. N.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2717.
9. *Несмеянов А. Н.*, *Дрозд В. Н.*, *Сазонова В. А.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 667.
10. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1959, т. 129, с. 1060.
11. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Дрозд В. Н.*, *Никонова Л. А.* — Там же, 1960, т. 133, с. 126.
12. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Дрозд В. Н.*, *Никонова Л. А.* — Там же, т. 131, с. 1088.
13. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Герасименко А. В.*, *Медведева В. Г.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 2073.
14. *Несмеянов А. Н.*, *Козловский А. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2574; *Slocum D. W.*, *Engelmann T. E.* — J. Organometal. Chem., 1970, vol. 24, p. 753.
15. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Герасименко А. В.* — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 634.
16. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Сазонова Н. С.*, *Комарова Р. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1352.
17. *Mulvaney J. S.*, *Bloomfield J. J.*, *Marvel C. S.* — J. Polym. Sci., 1962, vol. 62, p. 59.
18. Pat. 2232890 (USA), 1966; C. A., 1966, vol. 64, 17747.
19. *Marr G.*, *Moore R. E.*, *Rockett B. W.* — J. Chem. Soc. C, 1968, p. 24.
20. *Huffman J. W.*, *Cope J. F.* — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 4068.
21. *Marr G.*, *Moore R. E.*, *Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 7, p. P11.
22. *Booth D. J.*, *Marr G.*, *Rockett B. W.*, *Rushworth A.* — J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2701.
23. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Федоров В. Е.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2133.
24. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Сазонова Н. С.* — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 598; *Peet J. H. J.*, *Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 407.
25. *Marr G.*, *Moore R. E.*, *Rockett B. W.* — Tetrahedron Letters, 1968, p. 2517.
26. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Сазонова Н. С.*, *Плюхина В. Н.* — ДАН СССР, 1967, т. 177, с. 1352.
27. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова Н. С.*, *Сазонова В. А.*, *Месхи Л. М.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1827.
28. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Блинова В. А.*, *Седова Н. Н.* — Там же, 1971, с. 2583.
29. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Блинова В. А.* — ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 848.
30. *Несмеянов А. Н.*, *Сазонова В. А.*, *Блинова В. А.*, *Дьяченко С. Г.* — Там же, т. 200, с. 1365.
31. *Van Riel H. C. H. A.*, *Fischer F. C.*, *Lugtenburg J.*, *Havinga E.* — Tetrahedron Letters, 1969, p. 3085.
32. *Pelber J.*, *Ruf W.*, *Siebert W.* — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1976, Bd. 422, S. 39.
33. *Захаркин Л. И.*, *Калинин В. Н.*, *Снякин А. П.* — ЖОХ, 1970, т. 40, с. 2246.
34. *Захаркин Л. И.*, *Орлова Л. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 209.
35. *Zakharkin L. I.*, *Orlova L. V.*, *Kovredov A. I.* et al. — J. Organometal. Chem., 1971, vol. 27, p. 95.
36. *Reed S. F.*, *Jr.*, *Hill W. E.* — J. Polym. Sci. A-1, 1972, vol. 10, p. 937.
37. *Захаркин Л. И.*, *Брегадзе В. И.*, *Охлобыстин О. Ю.* — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 761.
38. Pat. 4026912 (USA), 1977; Officiel Gazette, 1977, vol. 958, N 5, p. 2150.

Глава 17

ФЕРРОЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Ферроценовые производные серы разделяются на два типа: 1) соединения шести-, четырех- и двухвалентной серы, в которых сера связана с углеродом циклопентадиенильного кольца, и 2) соединения, в которых сера входит в состав заместителя в ферроценильной группе.

Для обоих типов соединений осуществлены разнообразные реакции, характерные для аналогичных соединений серы, не содержащих ферроценильной группы. Однако в отличие от ароматических сульфокислот в ферроценовом ряду не удается осуществить обмен сульфогруппы на другие заместители.

1. ФЕРРОЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, В КОТОРЫХ СЕРА СВЯЗАНА С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ

Производные ферроцена, в которых атом серы связан непосредственно с циклопентадиенильным кольцом, получают из сульфокислот или с помощью меркурированного ферроцена. Ферроценсульфокислоты с хорошим выходом образуются при сульфировании ферроценов (см. гл. 3, раздел IV). Получены свинцовые, бариевые, железные, магниевые, медные, марганцевые, цинковые, кадмиевые, S-бензилтиурониевые и аммониевые соли ферроценсульфокислот [1—4]. При действии диазометана на сульфокислоты образуются метиловые эфиры ферроценсульфокислот [1, 3].

Хлорангидрид ферроценмоносульфокислоты или ее замещенных с хорошим выходом получается при непродолжительном нагревании моносульфокислоты с треххлористым фосфором [1]:

$$Fc{-}SO_3H \xrightarrow{PCl_3} Fc{-}SO_2Cl.$$

При взаимодействии свинцовой соли ферроцендисульфокислоты с треххлористым фосфором образуется монохлорангидрид дисульфокислоты [5].

$$Fe(C_5H_4SO_3)_2Pb \cdot 4H_2O \xrightarrow{PCl_3} HO_3SC_5H_4FeC_5H_4SO_2Cl.$$

Хлорокись фосфора свинцовую соль дикислоты превращает в дихлорангидрид, а свинцовую соль моносульфокислоты окисляет в ферроцениевый катион [5].

$$Fe(C_5H_4SO_3)_2Pb \cdot 4H_2O \xrightarrow{POCl_3} Fe(C_5H_4SO_2Cl)_2.$$

Дихлорангидрид ферроцендисульфокислоты получен с хорошим выходом при взаимодействии $POCl_3$ и комплекса ферроцендисульфокислоты с диоксаном [6].

Описан синтез амидов, диэтиламидов, азидов и гидразидов ферроценсульфокислот [1, 2, 4—7]. Получены галогенидангидриды и амиды 1-карбоксиферроцен-1'-сульфоновой кислоты, $HOOCC_5H_4FeC_5H_4SO_3H$, как по сульфо-, так и по карбоксильной группе [8]. Изучен фотолиз и термолиз азидов ферроценмоно- и ферроцен-1,1'-дисульфокислот в различных органических растворителях [4, 9, 10]. Азид ферроценсульфоновой кислоты превращается при фотолизе в мостиковое соединение I [9, 10]:

$$Fc{-}SO_2N_3 \xrightarrow{h\nu} \text{I}$$

При восстановлении ферроценсульфохлорида алюмогидридом лития получается тиоферроценол, быстро окисляющийся на воздухе до диферроценилдисульфида [3, 5, 5а].

$$Fc{-}SO_2Cl \xrightarrow{LiAlH_4} Fc{-}SH \underset{LiAlH_4}{\overset{O_2}{\rightleftarrows}} Fc{-}S{-}S{-}Fc.$$

Диферроценилдисульфид образуется также из диферроценилртути при действии спиртового раствора родана [11]. Диферроценилдисульфид реагирует с дициклопентадиенильным производным ниобия [11а]:

$$Cp_2NbCl_2 \xrightarrow[\text{Na—нафталин}]{} Cp_2Nb \longrightarrow Cp_2Nb_2H_2(\mu\text{-}C_5H_4)_2 \xrightarrow[70\,°C]{Fc_2S_2}$$

$$Cp_2Nb(SFc)_2 \xrightarrow{Fc^+BF_4^-} [Cp_2Nb(SFc)_2]^+\,BF_4^-.$$

Из 1,1′-дитиоферроценола получены тиоферроценофаны [12].

$$Fe(C_5H_4SH)_2 \xrightarrow{Me_2ECl_2} Fe(C_5H_4S)_2EMe_2 \qquad E = Si,\ Ge,\ Sn.$$

Получены тиоферроценоляты II и III одно- и трехвалентного золота [12а].

$$Fc{-}SNa \xrightarrow{ClAuPPh_3} Fc{-}SAuPPh_3 \quad \text{II}$$

$$\downarrow ClAu(n\text{-}Bu)_2$$

$$Fc{-}SNa \xrightarrow{ClAu(Bu\text{-}n)_2} Fc{-}SAu(n\text{-}Bu)_2 \quad \text{III}$$

Тиоферроценолят одновалентного золота II превращается в тиоферроценолят трехвалентного золота III при реакции с $ClAu(Bu\text{-}n)_2$. При действии HBF_4 на тиоферроценолят II образуется диферроценилдисульфид и соединение сульфониевого типа (IV).

$$\underset{\text{II}}{Fc{-}SAuPPh_3} + HBF_4 \longrightarrow \underset{\text{IV}}{[Fc{-}S(AuPPh_3)_2]^+}\,BF_4^- + Fc{-}S{-}S{-}Fc.$$

При действии брома на тиоферроценолят II с высоким выходом образуется диферроценилдисульфид [13].

Тиоферроценолят натрия и галогензамещенные алканкарбоновые кислоты реагируют с образованием ферроцентиоалканкарбоновых кислот [5а].

Из иодферроцена и тиофенола в присутствии солей меди получен фенил(ферроценил)сульфид [14, 15]. Полимерные дисульфиды, содержащие ферроценильную группировку, образуются при конденсации ферроцена и его алкильных и ацетильных производных с однохлористой серой [16]. Для метил(ферроценил)сульфида получено его сульфониевое производное при действии иодистого метила [17]. О реакциях замещения водородов циклопентадиенильных колец в метил(ферроценил)сульфиде и в $Fe(C_5H_4SMe)_2$ см. в гл. 3, раздел II.

При восстановлении ферроценсульфохлорида цинковой пылью образуется ферроценсульфиновая кислота, выделенная в виде натриевой соли [5].

$$Fc{-}SO_2Cl \xrightarrow{\text{Zn-пыль}} Fc{-}SO_2Na.$$

Ферроцендисульфиновая кислота также была получена восстановлением дихлорангидрида ферроцендисульфокислоты цинковой пылью [6].

Синтетическое использование легкодоступных ферроценсульфокислот ограничивается превращениями сульфогруппы. Обмен сульфогруппы на другие заместители осуществить не удается. Сульфиновая группа в ферроценсульфиновых кислотах вступает в реакции обмена. Так, ферроценсульфиновые кислоты реагируют с сулемой, подобно бензолсульфиновой кислоте, давая моно- и дихлормеркурферроцены с высоким выходом [6]. Из 1,1'-карбометоксиферроценилсульфиновой кислоты под действием сулемы образуется хлористая 1,1'-карбометоксиферроценилртуть, $ClHgC_5H_4FeC_5H_4COOMe$ [6а]. При взаимодействии натриевой соли ферроценмоносульфиновой кислоты с галогенидными соединениями получены соответствующие ферроценилсульфоны [6].

$$Fc{-}SO_2Na \xrightarrow{RCl} Fc{-}SO_2R. \qquad R = CH_2Ph,\ CPh_3,\ 2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2.$$

При реакции натриевой соли ферроценсульфиновой кислоты с иодметилатом N,N-диметиламинометилферроцена образуется ферроценил(ферроценилметил)сульфон [4, 6].

$$Fc{-}SO_2Na + JMe_3NCH_2{-}Fc \longrightarrow Fc{-}SO_2CH_2{-}Fc + NMe_3 + NaJ.$$

Из медной соли ферроценсульфиновой кислоты в присутствии азулена в ацетонитриле выделен смешанный сульфон ферроцена и азулена [6].

О синтезе ферроценилсульфонов из диферроценилртути см. в гл. 14, раздел IV. Двуххлористое олово восстанавливает ферроценсульфиновую кислоту с образованием тиоферроценолята олова $(Fc{-}S)_2Sn$ [6].

Фенил(ферроценил)сульфон металлируется *н*-бутиллитием в положение 2 циклопентадиенильного кольца, а мезитил(ферроценил)сульфон, $Fc{-}SO_2{-}C_6H_2Me_3$-2,4,6, — по метильной группе [17а].

II. ФЕРРОЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, В КОТОРЫХ СЕРА НЕ СВЯЗАНА С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ

Производные ферроцена, содержащие серу, не связанную с циклопентадиенильным кольцом, систематически не изучались, хотя количество синтезированных соединений этого типа довольно велико. Получены меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, сульфокислоты и др. Наиболее разнообразна и многочисленна группа соединений, в которых сера связана с ферроценилметильным фрагментом.

Из иодметилата N,N-диметиламинометилферроцена получены *бис*-(ферроценилметил)сульфид и -дисульфид [18], ферроценилметилроданид и ферроценилметансульфокислота [19] и другие серосодержащие производные [19] (см. также гл. 12).

Для синтеза ферроценилметилмеркаптана использован хлористый диметил(бензил)ферроценилметиламмоний. В свою очередь, ферроценилметил-

$$[Fc{-}CH_2\overset{+}{N}(Me)_2CH_2Ph]Cl^- + NaSH \xrightarrow{\text{азот}} Fc{-}CH_2SH,$$

$$Fc{-}CH_2SH \begin{cases} \xrightarrow{(MeO)_2SO_2,\ NaOH} Fc{-}CH_2SMe \quad \text{XIII} \\ \xrightarrow{PhCOCl,\ NaOH} Fc{-}CH_2SCOPh \\ \xrightarrow{ClCH_2COOH,\ NaOH} Fc{-}CH_2SCH_2COOH \end{cases}$$

меркаптан превращен в метил- и бензоил(ферроценилметил)сульфиды и в S-ферроценилметилтиогликолевую кислоту [20].

(Ферроценилметил)сульфиды синтезированы при действии меркаптанов на ферроценилкарбинол или другие оксипроизводные с ферроценилметильной группой [20a].

$$\mathrm{Fc{-}CH_2OH + RSH \xrightarrow{H_2O + MeCOOH} Fc{-}CH_2SR.}$$

При взаимодействии метил(ферроценилметил)сульфида (XIII) с литием в тетрагидрофуране образуются метилферроцен, 1,2-диферроценилэтан и 1,2-диферроценилэтилен [20]:

$$\mathrm{Fc{-}CH_2SMe \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ Li,\ THF} Fc{-}Me + Fc{-}CH_2CH_2{-}Fc + Fc{-}CH{=}CH{-}Fc.}$$

Расщепление литием сульфида XIII происходит труднее, чем расщепление метилового эфира ферроценилкарбинола (см. гл. 12).

S-Ферроценилтиогликолевая кислота при действии хлористого оксалила, а затем $SnCl_4$ превращена в циклический сульфид XIV, при десульфурировании которого получены гомоаннулярные 1,2-дизамещенные ферроцены XV и XVI [21].

CH_2SCH_2COOH Fe; 1. $(COCl)_2$ 2. $SnCl_4$ → S, O, Fe XIV; Ni → Me, Et, Fe XV + Me, COMe, Fe XVI

При восстановлении сульфида XIV $LiAlH_4$ в присутствии $AlCl_3$ образуются 1,2-(2′-тиатетраметилен)ферроцен (XVII), метилферроцен и небольшие количества спирта XVIII [21].

S, O, Fe XIV; $LiAlH_4$, $AlCl_3$ → S, Fe XVII + Me, Fe + S, OH, Fe XVIII

Описано взаимодействие различных окси- и аминопроизводных ферроцена с тиогликолевой [22—24] и меркаптоянтарной кислотами [25, 26], приводящее к соответствующим замещенным сульфидам, например XIX. Изучена конденсация полученных соединений с гликолями [25, 26].

$$\mathrm{Fc{-}CH_2OH + HS{-}CH(COOH){-}CH_2COOH \longrightarrow \underset{XIX}{Fc{-}CH_2{-}S{-}CH(COOH){-}CH_2COOH}.}$$

Из дизамещенного диферроценила XX при действии сульфида натрия образуется циклический сульфид XXI [27]:

CH_2NMe_2, CH_2NMe_2, Fe, Fe XX; Na_2S → S, CH_2, CH_2, Fe, Fe XXI

Описаны ферроценилалкил- и ферроценилфенилизотиоцианаты [27а]. В оксаферроценофанах кислород заменяется на серу при взаимодействии с сероводородом [28].

$$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{—CH(Me)—})_2\text{O} \xrightarrow{H_2S} \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{—CH(Me)—})_2\text{S}$$

Тиоферроценофан получен также из 1,1′-дизамещенного серосодержащего производного ферроцена при окислении его перекисью водорода [29], а также при действии H_2S на гликоли ферроценового ряда [29].

Для синтеза серосодержащих ферроценовых соединений часто используют кетоны ферроценового ряда [30—36]. Так, из ацетил- и 1,1′-диацетилферроцена при нагревании с серой в присутствии аминов образуются амиды тиокислот, гидролиз которых приводит к соответствующим карбоновым кислотам [30—32].

$$\text{Fc—COMe} + \text{S} + \text{NH}\langle^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH_2}\rangle\text{O} \xrightarrow{130\ °C}$$

$$\longrightarrow \text{Fc—CH}_2\text{—C(S)—[N(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O]} \xrightarrow{H_2O} \text{Fc—CH}_2\text{COOH}.$$

Из хлорзамещенных кетонов при действии меркаптанов и тиофенолов получены соответствующие кетосульфиды [33].

$$\text{Cl(CH}_2)_n\text{—CO—Fc} \xrightarrow{RSH} \text{R—S(CH}_2)_n\text{—CO—Fc}.$$

R = Ph, *i*-Pr, Et, *p*-ClC_6H_4, 2-тиенил; *cyclo*-C_6H_{11}.

Ферроценилальдегид с тиопропиленгликолем образует циклический тиоацеталь XXII, который металлируется бутиллитием в α-положение к ферроценильной группе [34]. Далее литийорганическое соединение XXIII было последовательно превращено в кремнийорганические производные XXIV и XXV:

$$\text{Fc—CHO} + \text{HS(CH}_2)_3\text{SH} \longrightarrow \underset{\text{XXII}}{\text{Fc—C(H)}<^{S}_{S}>(\text{CH}_2)_3} \xrightarrow{n\text{-BuLi}} \underset{\text{XXIII}}{\text{Fc—C(Li)}<^{S}_{S}>(\text{CH}_2)_3} \xrightarrow{\text{ClSiMe}_3}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{XXIV}}{\text{Fc—C(SiMe}_3)<^{S}_{S}>(\text{CH}_2)_3} \xrightarrow{\text{HgCl}_2,\ \text{CdCl}_2} \underset{\text{XXV}}{\text{Fc—C(=O)—SiMe}_3}.$$

Замещенный ферроценилальдегид XXVI при действии бензилмеркаптана дает тиоацеталь XXVII [37]:

$$\underset{\text{XXVI}}{\text{(1-CHO-2-CH}_2\text{NMe}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{Fe(C}_5\text{H}_5)} + \text{HSCH}_2\text{Ph} \xrightarrow{\text{конц. HCl}} \underset{\text{XXVII}}{\text{(1-CH(SCH}_2\text{Ph)}_2\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{Fe(C}_5\text{H}_5)}$$

Изучена реакция тиоэтиленгликоля и бензилмеркаптана с замещенным ферроценофаном XXVIII, содержащим карбонильную группу [35].

XXVIII

При действии на 1,2-ферроцено-1-циклогексен-3-он (XXIX) иодистого триметилсульфония и карбаниона, полученного из диметилсульфоксида и гидрида натрия, образуется β-гидроксисульфоксид XXX [36]:

XXIX + $MeSO\bar{C}H_2$ $\xrightarrow[THF]{Me_3\overset{+}{S}J^-}$ XXX

Циклизацией диацетиленовых производных ферроцена в присутствии NaSH получены ферроценилтиофены [8—12, 38—42].

$$Fc—C{\equiv}C—C{\equiv}C—R \xrightarrow{NaSH} Fc—C_4H_2S—R.$$

При обработке β-оксиэтилферроцена *п*-толуолсульфохлоридом образуется ферроценилэтиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты, в котором тозильный остаток легко замещается на иод, давая β-ферроценилэтилиодид [43].

Описано получение ферроцентиокарбоновой кислоты и ее производных [44, 45].

$$FcCOCl \xrightarrow{NaSH} FcCOSH.$$

Конденсация ферроценола с S_2Cl_2 приводит к полимерам, содержащим ферроценовый фрагмент и мостиковые группы —S—S— [46].

Дижелезогексакарбонильные комплексы, полученные из азина ацетилферроцена и $Fe_3(CO)_{12}$, взаимодействуют с тиолами, образуя изомерные биядерные соединения со смешанными лигандами [47].

$$(Fc—CMe{=}N—N{=}CMe—Fc)Fe_2(CO)_6 + RSH \xrightarrow[24\ часа]{90\ °C}$$

$$\longrightarrow (Fc—CMe{=}N)(SR)Fe_2(CO)_6 + Fc—CMe{=}NH + (RS)_2.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С.* — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 335; *Несмеянов Ник. А., Струнин Б. Н.* — ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 106; *Боев В. И., Осипенко А. С., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 1573.
2. *Weinmayer V.* — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3009.
3. *Knox G. R., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1958, p. 692.
4. *Abramovitch R. A., Holcomb W. D.* — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 491; *Fouchardiere A. M.* — Ann. chim. (France), 1968, vol. 3, p. 513. *Боев В. И., Домбровский А. В.* — ЖОХ, 1977, т. 47, с. 2779; *Боев В. И., Осипенко А. В., Домбровский А. В.* — Там же, с. 426.
5. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С., Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1958, т. 119, с. 949.
5a. Rocz. chem., 1974, wol. 48.
6. *Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., Лукьянова И. Г.* — ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 853; *Нефедов В. А., Крючкова Л. В.* — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1732.
6a. *Несмеянов А. Н. Перевалова Э. Г., Губин С. П., Ковлоский А. Г.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 654.
7. *Schlögl K., Pelousek H.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1962, Bd. 651, S. 1.

8. *Несмеянов Ник. А., Реутов О. А.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 926.
9. *Abramovitch R. A., Azogu C. I., Suttherland R. G.* — Chem. Communs, 1969, p. 1439.
10. *Abramovitch R. A., Atwood J. L., Good M. L., Lampert B. A.* — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 3085.
11. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А.* — ДАН СССР, 1958, т. 119, с. 288.
11а. *Несмеянов А. Н., Леменовский Д. А., Федин В. П., Перевалова Э. Г.* — Там же, 1979, т. 245, с. 609.
12. *Davison A., Smart J. C.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 174, p. 321.
12а. *Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1972, т. 203, с. 1320.
13. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 887.
14. Pat. 3604026 (USA), 1962; C. A., 1963, vol. 58, 10241.
15. *Sato M., Motoyama I., Hata K.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 2213.
16. *Лосев Ю. П., Водопьянова А. Е., Паушкин Я. М., Исаханян А. Л.* — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1975, с. 82; *Водопьянова А. Е., Лосев Ю. П., Паушкин Я. М., Ксенофонтов М. А.* — ДАН БССР. Сер. хим., 1979, с. 458.
17. *Knox G. R., Morrison I. G., Pauson P. L.* et al. — J. Chem. Soc. C., 1967, p. 1853.
17а. *Дрозд В. Н., Фрид Т. Ю.* — ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 373.
18. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г.* и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 1997.
19. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Устынюк Ю. А.* — ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 331; Pat. 2553787 (BRD), 1977; C. A. 1977, vol. 87, 168204.
20. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1696.
20а. *Combs C. S., Ashmore C. I., Bridges A. F., Swanson C. R., Stephens W. D.* — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 1511; Pat. 3557143 (USA), 1970; C. A., 1971, vol. 75, 6111.
21. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устынюк Ю. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1882.
22. *Eberle G., Ugi I.* — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, S. 509.
23. *Ratajczak A., Misterkiewicz B.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 91, p. 73.
24. *Morris D. R., Rockett B. W.* — Ibid., 1972, vol. 35, p. 179; Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1977, wol. 25.
25. Pat. 3898254 (USA), 1975; C. A., 1976, vol. 84, 76541.
26. Pat. 3886007 (USA), 1975; C. A., 1976, vol. 84, 33349.
27. *Marr G., Moore R. E., Rockett B. W.* — Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 3477.
27а. *Uher M., Toma Š.* — Zb. pr. Chemickotechnol. fak. SVST 1971. Bratislavě, 1972, s. 49; РЖХим, 1974, 8Ж472; *Franz H., Wildfuehr W.* — Ztschr. Immunitätsforsch., Esp. und klin. Immunol., 1971, Bd. 142, S. 334; C. A., 1972, vol. 76, 151976t.
28. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1975, vol. 23.
29. Pat. 3952036 (USA), 1976; C. A., 1976, vol. 85, 46860; Pat. 3382267 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 59378; Rocz. chem., 1974, wol. 48.
30. *Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G. W.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3416.
31. *Rinehart K. L., Curby R. I., Sokol P. E.* — Ibid., 1957, vol. 79, p. 3420; *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — Chem. Ind., 1958, p. 196.
32. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4600.
33. Pat. 2503967 (BRD), 1975; C. A., 1976, vol. 84, 44367; Pat. 7600250 (Gr. Brit.), 1975; C. A., 1977, vol. 86, 111186.
34. *Reuter M. J., Damrauer R.* — J. Organometal. Chem., 1974, vol. 82, p. 201.
35. *Falk H., Fröste W.* — Monatsh. Chem., 1971, Bd. 102, S. 1259.
36. *Rosenblum M., Abbate F. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4178.
37. *Brink M.* — Tetrahedron Letters, 1971, p. 2233.
38. *Egger H., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd. 95, S. 1750.
39. *Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Насриддинов Т. Ю.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, с. 520.
40. *Махсумов А. Г., Аскаров И. Р.* — В кн.: Докл. 3-й Респ. науч.-техн. конф. по нефтехимии АН Каз. ССР, Гурьев. 1974, т. 1, с. 32, Ротапринт.
41. *Махсумов А. Г., Насриддинов Т. Ю., Сладков А. М.* — ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1764; *Аскаров И. Р., Махсумов А. Г., Мирзабаев Е. А.* Рукопись деп. в ВИНИТИ, 1973, № 7434-73; C. A., 1977, vol. 86, 190160.
42. *Аскаров И. Р., Махсумов А. Г., Мирзабаев Э. А.* — Узб. хим. журн., 1973, с. 4; РЖХим, 1974, 6Ж666 Деп.
43. *Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Гидаспов Б. В., Федорова Л. А.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 362.
44. *Katada T., Nishida M.* et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 129, p. 189.
45. *Bublitz D. E., Harris G. H.* — Ibid., 1965, vol. 4, p. 404.
46. *Водопьянова А. Е., Лосев Ю. П., Паушкин Ю. М., Чибрикова Р. В.* — ДАН БССР, 1977, т. 21, с. 611.
47. *Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Муратов А. Н., Сидериду А. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2841.

Глава 18

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в исследовании ферроценов центр тяжести (по количеству публикаций) начал перемещаться в область прикладных работ. Поиски практического использования ферроцена начались еще в 50-х годах, вскоре после открытия ферроцена. Первые исследования были посвящены антидетонационной активности ферроцена, а затем было широко изучено влияние ферроценов на процессы горения. Несколько позже стали проводиться работы по получению полимеров на основе ферроценов и по исследованию влияния ферроценов на свойства полимерных материалов и на процессы полимеризации.

В настоящее время имеется уже очень большое количество публикаций с рекомендациями по использованию ферроцена (более 1000), в том числе много патентов. Такая широта и обширность исследования прикладных свойств ферроцена обусловлены особенностями его физических и химических свойств — необычайно высокой для металлоорганического производного термической стабильностью, высоким давлением пара, низкой токсичностью, хорошей растворимостью в органических растворителях, способностью обратимо образовывать соединения с различной степенью валентного состояния железа при сохранении молекулярной структуры и, главное, богатством химических превращений.

Сведения об использовании ферроценов имеются в обзорах [1—8], но в них мало данных о применении производных ферроцена в синтетической органической химии, лабораторной практике, биологии и медицине. Вследствие расширения возможностей использования ферроцена имеются сообщения о производстве его в промышленных масштабах [9—11].

В данной главе анализируются работы по применению ферроцена и его производных в различных областях науки и техники. Сведения о промышленном использовании ферроцена взяты главным образом из патентной литературы, поэтому часто отсутствуют подробные описания процессов или недостаточно конкретизированы данные о применяемых соединениях.

Рассмотрены вопросы, касающиеся влияния ферроценов на процессы горения, стабилизации полимерных композиций и создания на основе ферроценов термостойких полимерных материалов, а также катализ соединениями ферроцена химических реакций и использования ферроценов в органической, аналитической и физической химии, биологии и фармакологии.

Для большинства производных ферроцена, прикладные свойства которых рассмотрены в обзоре, разработаны сравнительно несложные способы получения. Это открывает широкие возможности для использования их в промышленности и в научных исследованиях.

I. ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНА НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ

А. АНТИДЕТОНАЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Использование ферроцена и его производных в качестве антидетонационных добавок к топливам впервые определило промышленный интерес к этому соединению [10—12].

Несмотря на то что антидетонаторы уже потеряли свое первостепенное значение в скоростной авиации, поиски более эффективных и менее токсичных, чем тетраэтилсвинец, соединений продолжаются. Соединения железа по своей эффективности занимают одно из первых мест среди известных антидетонаторов [13]. Существует большое количество работ [14—27], в которых рекомендуется применять в качестве антидетонаторов ферроцен.

Сравнение эффективности различных присадок показало, что ферроцен как антидетонатор менее активен, чем тетраэтилсвинец [1, 28] и цимантрен [13]. Однако для бензинов, содержащих 40% и более ароматических углеводородов, ферроцен более эффективный антидетонатор, чем цимантрен [29]. Более высокая антидетонационная эффективность ферроцена по сравнению с тетраэтилсвинцом отмечена для моторного масла SAE-20 [19] и для автомобильного бензина с октановым числом 56 [30]. Пентакарбонилжелезо более эффективно, чем ферроцен, в системе изооктан—гептан, а в 100%-ном октане порядок эффективности обратный [31].

Как антидетонатор ферроцен наиболее эффективен в небольших концентрациях (0,2 *г* на 2 *л* топлива). Влияние ферроцена на свойства прямогонных бензинов более существенно, чем на свойства бензинов термического крекинга [32]. Наиболее восприимчивы к ферроцену как антидетонатору парафиновые углеводороды, наименее — ароматические [31]. Сернистые соединения, присутствующие в топливе, в большей степени снижают антидетонационную эффективность тетраалкилсвинца, чем ферроцена [33—35].

Широко известен ферроцен как синергист антидетонаторов [28, 36—39]. В сочетании с тетраэтилсвинцом ферроцен дает умеренное повышение октанового числа по исследовательскому методу и достаточное повышение октанового числа по моторному методу [37]. Высокая антидетонационная эффективность отмечена для смеси тетраэтилсвинца с ферроценом и циклопентадиенилнитрозилникелем [40], а также для смеси ферроцена с метилцимантреном [39]. Как синергист ферроцен эффективен в присутствии гидроперекиси *трет*-бутила [38].

Исследована также антидетонационная эффективность производных ферроцена. В качестве антидетонаторов было предложено использовать продукты конденсации ферроцена с альдегидами [41, 42], винилферроцен [43], оксиалкилферроцены [44], циклопентенилферроцен [45], кремнийзамещенные ферроцены [46, 47], алкил- и арилферроцены [22, 23, 48—55], ацетиленовые эфиры *п*-ферроценилфенола [56, 57], карбоциклические производные (ферроценофаны) [58—61], различные фосфорсодержащие соединения ферроцена [62], ацил-, галоген- и азотсодержащие производные [55] и др. Большинство производных ферроцена обладают более высоким антидетонационным эффектом, чем сам ферроцен [55], однако наиболее эффективные среди них ($FcCH_2NMe_3J$, $FcCOCH{=}CHFc$, $FcCH{=}CHCOC_6H_4X$-*p*, где $X = Cl$, F), к сожалению, слабо растворимы в бензинах. В работе [13] указано, что введение алкильных радикалов в циклопентадиенильное кольцо несколько снижает антидетонационную эффективность присадок по сравнению с незамещенным ферроценом.

Изучение механизма действия различных присадок на антидетонационные свойства топлив показало [63, 64], что в условиях флеш-фотолиза ферроцен в отличие от тетраэтилсвинца незначительно влияет на время индукционного периода и, следовательно, не препятствует автовоспламенению в предпламенных газовых реакциях. Однако условия типа флеш-фотолиза не воспроизводят условий в двигателях с искровым зажиганием: изучение предпламенных реакций в двигателях позволило сделать вывод [31], что ферроцен, как и $Fe(CO)_5$, в предпламенных реакциях понижает образование формальдегида и метанола, увеличивает границы холодного пламени и уменьшает его интенсивность. Считают, что ферроцен действует по гетерогенному механизму, согласно которому в индукционный период в результате распада антидетонатора образуются ультрадисперсные частицы; при этом эффект инги-

бирования в основном сводится к дезактивации радикальных соединений в предпламенной зоне горения на активных поверхностях образующихся частиц, что препятствует образованию перекисных соединений [49, 65].

Значительным препятствием для использования ферроцена в двигателях внутреннего сгорания является вызываемый им износ поршня двигателя [30, 36, 37, 66, 67], что связано с образованием окислов железа. Использование ферроцена совместно с тетраэтилсвинцом приводит к меньшему износу, а в сочетании с соединениями фосфора — к повышенному износу [51]. Введение в молекулу ферроцена галогена или азота снижает образование осадков в камере сгорания [55]. Снижение коррозии наблюдается при использовании ферроцена вместе с фенолами, фенилендиаминами [68], эфирами полиэтаноламина и жирных кислот [69].

Б. УЛУЧШЕНИЕ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНЫХ МАСЕЛ И ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Добавление ферроцена и его производных к моторным маслам и дизельным топливам улучшает некоторые характеристики процесса их горения [70]. Отмечено улучшение работы свечей зажигания [71], увеличение сопротивления минеральных масел к нагрузке [72], в частности уменьшение износа подшипников при работе высокомощных двигателей, повышение устойчивости смазок к окислению [73, 74] и повышение термической устойчивости топлива JP-5 [75].

Для уменьшения износа двигателя, вызываемого отложением неорганических соединений железа, к маслу одновременно с ферроценом добавляют 0,1—5% солей металлов органических кислот [71] или органических соединений кремния, фосфора, бора и мышьяка [76—78].

В. ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНА НА ПРОЦЕССЫ ДЫМО- И НАГАРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ТОПЛИВ И НА ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА

О влиянии примесей на склонность к дымообразованию при горении органических соединений в литературе имеется мало данных [79]. Одной из наиболее эффективных добавок, снижающих величину дымообразования, является ферроцен, промотирующий почти бездымное горение органических соединений [9, 12, 21, 80—83]. Показано, что добавление 0,02 вес.% ферроцена увеличивает допустимую высоту пламени бензола с 8,4 до 8,9 *мм*, топлива JP-4 — с 16,1 до 21,7 *мм*, 100%-ного каталитически крекированного топлива № 2 — с 7,3 до 9,1 *мм*.

Отложение нагара при работе нефтяной горелки высокого давления уменьшается на 75% при добавлении 0,05% ферроцена. В 50-миллиметровой камере сгорания реактивного двигателя количество нагара уменьшается с 255 до 220 *мг* в присутствии 0,001% ферроцена, а добавление 0,01% ферроцена практически полностью снимает отложение нагара [79]. Установлено, что введение небольших количеств ферроцена (до 0,025 вес.%) в топлива газотурбинных двигателей снижает общую эмиссию частиц в выхлопных газах на 64% при работе в условиях высоких давлений [84].

В работе [85] рассмотрены вопросы использования присадок, снижающих дымность выхлопа, высокотемпературную коррозию, вызываемую наличием в топливах следов металлов, и низкотемпературную коррозию, связанную с образованием в продуктах сгорания топлив окислов серы и кислот. Металлоорганические соединения, в частности соединения ферроцена, эффективны в качестве добавок к авиационным и печным топливам, газойлям и остаточным топливам.

При введении алкилферроценов в углеводородные топлива типа Т-1 и в дизельное летнее топливо вес нагара снижается в 2—3 раза по сравнению

с топливом без присадок [32, 86, 87]. Добавки к топливам в количестве 0,001—0,2%, состоящие на 10—50% из ферроцена, увеличивают на 13% мощность двигателя при постоянной величине дымообразования по сравнению с использованием топлив без добавок [88]. Отмечено повышение полноты сгорания жидких и твердых топлив при введении органических соединений железа, в том числе ферроцена [89]. Добавление присадки (в количестве 0,02—1%), состоящей из смеси ферроцена и сульфоната триэтаноламина (1 : 1), уменьшает количество выхлопных газов, образующихся при горении дизельных топлив [90].

Для предотвращения образования дыма и зольных отложений при сгорании реактивных топлив предлагается вводить в последние *трет*-амилферроцен в присутствии аммонийных солей, солей щелочноземельных металлов и карбоновых кислот, сульфонатов и алкилфенилсульфидов [91].

Изучено влияние ферроцена, добавляемого к топливу с целью уменьшения дымления, на характер эмиссии при определении содержания органических компонентов в выхлопных газах при работе авиационных газотурбинных двигателей [92]. Побочным эффектом применения ферроцена является повышение содержания в выхлопе парафиновых и ароматических углеводородов [92].

Установлено, что применяемый в газогенераторах в качестве топлива пропилнитрат разлагается с образованием CO, CO_2, H_2, H_2O, N_2, CH_4 и до 0,223 мол.% углерода, причем только добавка ферроцена (до 0,05%) и CCl_4 (до 0,1%) предотвращает отложение углерода [93].

Введение ферроцена позволяет увеличить эффективность горения газовых топлив без использования избытка воздуха, снижая или даже полностью предотвращая образование углерода. Количество ферроцена, добавляемого в топливо в парах или в растворе, зависит от природы газа и колеблется в пределах 0,05—5 вес.% [94].

Добавка ферроцена в топлива позволяет снизить количество окиси углерода, окислов азота и оксида серы(IV) в выхлопных газах. Изучение влияния различных антидетонаторов на концентрацию окиси углерода в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания показало, что тетраэтилсвинец и экстралин не влияют на содержание CO, а ферроцен и цимантрен в количествах 0,5—1 *г/кг* приводят к его снижению [95]. Для уменьшения содержания окислов азота ферроцен вводят в жидкое топливо в количестве 0,03—0,6% [96, 97]. Для уменьшения дымообразования и выделения SO_2 при сжигании угля в пылевидном состоянии в топках котлов предлагается вводить в угольную пыль ферроцен или его алкилпроизводные в виде их растворов в жидком топливе; расход присадки не превышает 0,017 *кг* на 1 *т* угля [98].

Изучен механизм действия ферроцена на процессы понижения дымообразования [67, 99]. Ферроцен увеличивает скорость дожигания частиц углерода, образующихся при неполном сгорании топлива в диффузном пламени, действуя как катализатор их окисления и понижая температуру их вспышки. При этом он значительно уменьшает высоту некоптящего пламени бензинов и дизельных топлив. Одновременно он увеличивает площадь поверхности частиц сажи путем понижения их размера. При сгорании жидкого распыляемого топлива в камере постоянного объема ферроцен понижает период дожигания и увеличивает максимальное давление горения. Совместный эффект всех этих факторов заключается в понижении образования смока и в более полном сгорании топлива. Механизм каталитического действия ферроцена заключается в том, что при высоких температурах атомы металла, образующиеся в очень активном состоянии в результате термораспада молекулы ферроцена, активируют протекающие процессы.

Как добавка, снижающая дымообразование, ферроцен является наиболее эффективным среди других изученных металлоорганических соединений [99].

Практическому использованию ферроцена в качестве добавки для снижения эмиссии окиси углерода и углеводорода при работе двигателей препятствует образование продуктов окисления железа [66].

Для повышения качества углей применяют термообработку последних железоорганическими соединениями, в том числе производными ферроцена. В результате взаимодействия добавок с примесями, содержащимися в углях (пирит и золообразующие минералы), снижается сернистость и зольность, повышается теплота сгорания и улучшается способность к магнитной сепарации примесей из угля [100, 101].

Было исследовано влияние ферроцена на процесс получения углерода из ацетилена [102]. При 700 °C первичным эффектом добавки ферроцена является усиление разложения ацетилена и образование углерода, что, возможно, связано с синтезом свободного циклопентадиена. Образовавшаяся в первые моменты твердая фаза из частиц металлического железа и сажи в дальнейшем способствует снижению общего количества углерода. В присутствии ферроцена продукты разложения ацетилена обогащены водородом и обеднены бензолом.

Одновременно ферроцен катализирует образование углерода из окиси углерода при реакции термического разложения окиси углерода в жидких углеводородах: выход углерода в гексадекане в присутствии ферроцена при 430 °C достигает 89% [103].

Добавление ферроцена к различным полимерным материалам (полиэтилену, полистиролу, ненасыщенным полиэфирам, полиуретанам) примерно в 10 раз снижает количество сажи, образующейся при горении [104]. Полистирольные формы для отливки металла, содержащие до 3% ферроцена, обладают пониженной способностью к разрушению и позволяют получать отливки с хорошей поверхностью, не покрытой копотью [105, 106]. Добавление производных ферроцена, в частности пентафторбензоилферроцена, в количестве 1% к смазочно-охлаждающей жидкости для холодной обработки металлов давлением повышает термостабильность композиции и снижает образование продуктов коксования, что позволяет уменьшить усилие обработки и улучшить качество поверхности изделий из алюминиевого сплава Д16 [107]. Введение соединений ферроцена в смазочно-охлаждающую жидкость одновременно позволяет повысить износостойкость инструмента в 2,5—3 раза без снижения производительности обработки [108].

Для снижения дымообразования ферроцен добавляют в термопластичные формовочные композиции на основе полифениленоксида и полистирола [109], в клеи-расплавы на основе парафинового воска [110], а также в каучуки [111]. Подавление процесса дымообразования наблюдается также при горении в присутствии ферроцена пенополиуретана [112, 113], поливиниловых спиртов [114, 115], поливинилхлорида [114—125] и поливинилиденхлорида [122]; в последнем случае полимерные композиции обладают также повышенной огнестойкостью [114, 115, 116, 118].

При исследовании дымообразования в процессе горения полистирола и сополимеров на его основе было установлено, что среди других соединений железа ферроцен является наиболее эффективной присадкой, снижающей дымообразование в отсутствие антипирена [126].

Изучение механизма снижения дымообразования при горении поливинилхлорида в присутствии ферроцена показало [125], что в количестве менее 1,5% ферроцен значительно увеличивает количество низкомолекулярных летучих продуктов и количество бензола, выделяющегося при горении. Ферроцен существенно снижает дымовыделение только при температурах выше 500 °C, а при 400 °C увеличивает количество дыма. Предполагают, что определяющую роль в механизме подавления дымообразования играет не сам ферроцен, а продукты его разложения, в частности α-окись железа.

Введение ферроцена в восковые композиции позволяет добиться полного исчезновения копоти при их горении [127], а при добавлении к керосину существенно повышает высоту некоптящего пламени [128].

В обзоре [129] приведены данные по соединениям ферроцена — ингибиторам дымовыделения.

Г. КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Для решения задач управления горением твердых ракетных топлив (ТРТ) существуют различные подходы, к которым, с одной стороны, относится применение новых высокоактивных основных компонентов, таких, как окислители и связующие, с другой стороны, введение в ТРТ относительно небольших количеств добавок (катализаторов, отвердителей и т. д.), существенно изменяющих характеристики многокомпонентных систем [130]. Возможности применения ферроцена и его соединений как в первом, так и во втором случае рассмотрены в целом ряде обзоров и оригинальных статей [11, 131—135].

Описано использование в качестве катализаторов горения ТРТ самого ферроцена [136—142]; алкилферроценов [137, 143], в частности бутилферроцена [11, 131, 135, 144—149], диметилферроцена [150], многоядерных жидких алкилферроценов [151—155], 1,3-диферроценилбутена [156—158], соединений диферроценилметанового ряда [159]; производных с полярными группами: эпоксиалкилферроценов [160, 161], 2-ферроценилтетрагидрофурана [162, 163], несимметричных дииновых производных ферроцена [164], предельных и непредельных моно- и диолов ферроценового ряда [155, 165—168] (в том числе биядерных [168—170]), эфиров ферроценилкарбинолов [171], кислот, изоцианатов и изонитрилов [155, 165, 169], солей ферроценсульфокислот [172], производных ферроцена с карборанами [173—175], производных барбитуровой кислоты [176], ферроценсодержащих пирролидинов и пиримидинов [177, 178], триферроценилметилперхлората [179].

Бутилферроцен рассматривают как стандартный металлоорганический катализатор горения ТРТ [11, 130, 131]. При совершенствовании металлоорганических добавок для повышения скорости горения ТРТ учитывают такие факторы, как понижение склонности добавок к миграции и сублимации из заряда, а также стремление получить добавки многофункционального действия, которые не только будут повышать скорость горения, но и улучшать другие свойства ТРТ. Например, жидкие производные ферроцена одновременно являются пластификаторами [155]. Уже упомянутый пирролидинилметилферроцен в количестве 5% не только в 2 раза повышает скорость горения ТРТ, но и одновременно, сорбируясь на поверхности кристаллов окислителя, повышает адгезию между связующим и окислителем [177]. Эпоксиалкилферроцены повышают скорость горения, а также обладают низкой мигрирующей способностью и одновременно являются отвердителями горюче-связующего компонента — полибутадиена [160, 161]. Ускорителями полимеризации и отвердителями полиуретановых смол являются ферроцен и некоторые его производные [139, 141]. Совместное введение ферроцена, его производных и полисилоксановых смол, например фенилалкилсилоксановых, дает синергический эффект [138, 140]. Объединение в одной молекуле нескольких каталитически активных групп — ферроценовой и карборановой — также приводит к увеличению скорости горения [173—175]: скорость горения перхлората аммония со связующим на основе полибутадиена с карбоксильными группами в присутствии 5 вес.% 1-изопропенил-2-ферроценоилкарборана при разных давлениях повышается в 1,5—2 раза [130].

Основным окислителем, используемым в ТРТ, является перхлорат аммония. Поскольку для этих целей можно использовать и другие перхлораты [130], то перхлоратные производные ферроцена можно рассматривать

как весьма перспективные катализаторы горения смесевых составов [179, 180].

Эффективным является введение в состав ТРТ в качестве связующего компонента полимеров и сополимеров ферроцена, которые являются одновременно и катализатором горения, причем эффективность ферроценовых сополимеров выше, чем обычных железных катализаторов бутилферроцена и Fe_2O_3 при введении одинакового количества железа [181]. Для этих целей используются полимеры ферроценилметанового ряда [182], полиамиды и полиэфиры ферроценкарбоновых кислот [131, 183, 184], полиэфиры ферроценовых гликолей [185, 186], гомополимеры ферроценилбутадиена [187] и его сополимеры с бутадиеном [188, 189], сополимеры бутадиена с винилферроценом [181, 190—194] и с другими непредельными соединениями ферроцена (например, с изопропенилферроценом, 1-ферроценилбутадиеном [195, 196], ферроценилметакрилатами [197, 201]), сополимеры изопрена и хлоропрена с непредельными соединениями ферроцена (с 1-ферроценилбутадиеном, ферроценилметакрилатами) [196, 202], сополимеры изопрена с винилферроценом [203], продукты конденсации ферроценилтиолов и ненасыщенных форполимеров (полибутадиена с концевыми OH-группами или сополимеров бутадиена с активированными олефинами) [204].

Каталитическая эффективность полимеров по мере увеличения их текучести повышается [131]. Механические свойства ТРТ, содержащих в качестве связующего сополимеры ферроцена, в частности сополимеры бутадиена и 1,1'-*бис*-(α-оксибутенил)ферроцена, улучшаются по сравнению с использованием жидкого бутилферроцена [166]. Частичная замена углеводородного связующего сополимером винилферроцена и бутадиена, содержащим концевые гидроксильные и карбоксильные группы, приводит к повышению скорости горения на 20% и более [191, 194].

В работе [205] показано, что скорость горения смесей перхлората аммония с полиметилметакрилатом при давлении 3—80 *атм* увеличивается на 20—40% в присутствии соединений железа, в частности ферроцена. Эффективность действия соединений ферроцена на скорость горения модельных составов (на основе перхлората аммония и полистирола) значительно возрастает при введении в состав смеси теплопроводящих элементов [206]. Изучение детонационных характеристик перхлората аммония в присутствии различных добавок показало, что только система перхлорат аммония—бутилферроцен обладает склонностью к переходу горения в детонацию [207]. Рейнекат ферроцения взаимодействует с перхлоратом калия с положительным тепловым эффектом, увеличивая скорость его горения [208]. Активность рейнеката ферроцения в отношении высокотемпературного разложения чистого перхлората аммония наивысшая среди других изученных металлсодержащих катализаторов [209]. Однако для системы перхлорат аммония—полистирол соль ферроцения является менее эффективным катализатором, чем Fe_2O_3.

Для установления механизма горения твердых ракетных топлив на основе перхлората аммония с добавлением металлоорганических соединений исследовано горение газовых смесей, по составу близких к продуктам разложения твердых ракетных топлив, в присутствии соединений железа (в парообразном состоянии) в качестве катализаторов горения [210]. Ферроцен является более эффективным катализатором горения смеси $NH_3+2O_2+3N_2$, чем ацетилацетон и ацетилацетонат железа; при добавлении к смеси метана ферроцен не оказывает каталитического влияния на горение; скорость горения самого метана в присутствии 1—3% ферроцена снижается на 20—30% и более.

В качестве самовоспламеняющихся присадок к ракетным топливам используют углеводородные композиции с дымящей азотной кислотой и производными ферроцена (этилферроцен, аминоферроцен, ацилферроцены, *п*-дифенил-, *п*-оксифенил- и *п*-хлорфенилферроцены) [211—213]. При добавлении к топливу JP-4, содержащему более 25% ферроцена или его производ-

ных, 17—30% дымящей азотной кислоты композиция самовоспламеняется [214]; при меньшем содержании производных ферроцена наблюдается лишь энергичное образование дыма без самовоспламенения. В состав самовоспламеняющихся ТРТ на основе триаминогуанидинцианида входят ферроцен и другие металлоцены [215].

Д. ТЕРМИТНЫЕ СМЕСИ И ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

Присутствие ферроцена и его алкилпроизводных способствует повышению горючих и воспламеняющих свойств термитных смесей, используемых в пиротехнике [216]. Смесь, состоящая из 1 ч. алюминия и окиси железа (в соотношении 25,2 : 74,8), 1 ч. азотнокислого бария, 1 ч. магния и 1 ч. алкилферроцена, вызывает воспламенение и полное сгорание толуола. При отсутствии соединений ферроцена воспламенения не происходит.

На основе ферроцена и его производных, порошкообразного алюминия, активированного угля и перхлората аммония разработан состав, пригодный для сожжения разливов нефтепродуктов на поверхности океана и пропитанных водой деревоматериалов и более эффективный, чем напалм и дефолианты [217, 218]. Описана также содержащая ферроцен композиция, пригодная для удаления масел и нефти с поверхности воды [219].

Для получения взрывчатых составов с улучшенными характеристиками предлагается использовать ферроцен и его производные в сочетании с неорганическими нитратами ртути, церия и меди [220]. Изменяя соотношение неорганического нитрата и ферроцена от 1 : 1 до 20 : 1, можно в широком диапазоне варьировать характеристики получаемых пиротехнических и взрывчатых составов.

Описаны высокоэффективные пиротехнические составы на основе полиолефинов, обладающие высокой химической и механической устойчивостью и содержащие различные соединения переходных металлов, в том числе ферроцен [221].

В состав пиротехнической рецептуры для зеленого огня с целью уменьшения дымности пламени предложено вводить до 0,25% ферроцена [222].

Введение ферроцена в полистирол (можно на стадии мономера) позволяет получить легкосгораемые композиции, которые могут быть использованы в качестве упаковочного материала [223].

Е. ИНГИБИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В некоторых сочетаниях ферроцен снижает горючие свойства полимерных материалов. Например, добавление ферроцена и его ацилпроизводных к хлорированному полистиролу приводит к образованию системы, горение которой полностью прекращается после удаления пламени (при отсутствии ферроцена происходит полное сгорание) [224]. Подобные трудногорящие композиции получают пропитыванием водной суспензией ферроцена хлорированного полистирола или сополимера стирола и винильных соединений с хлорорганическими соединениями. Содержание хлора в массе составляет менее 2 вес.%, а соединений ферроцена — 0,05—0,5 вес.% (обычно содержание хлора в противопожарных композициях такого рода составляет 20 вес.%, что существенно влияет на их механические свойства) [225, 226].

В некоторых случаях соединения ферроцена (например, диэтилферроцен) являются эффективными и нетоксичными добавками к известным огнетушащим средствам, в частности к тетрафтордибромэтану [227], особенно при поверхностном тушении [228]. Аналогичным образом добавление производных ферроцена значительно повышает огнестойкость полиэфирных [229], поликарбонатных [230] и поливинилхлоридных композиций [115, 116, 118, 131, 231—233], сополимеров хлорированного стирола, акрилонитрила и полибутадиена [234], сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида [232],

полиэтилена [235], а также полимеров, содержащих нитрильные или сложноэфирные группы [236].

Термопластичные полимеры, обладающие самогасящими свойствами (время гашения до 4 сек.), получают полимеризацией непредельных мономеров, например метилметакрилата [237] или стирола и его сополимеров [238], в присутствии перекисных инициаторов, вспенивающих агентов и 0,05—5 вес.% ферроцена. Среди широкого класса изученных металлоорганических ингибиторов горения производные ферроцена по своей эффективности занимают очень высокое место [239, 240]. Эффективность ферроцена как пламягасящей добавки в 10 раз превышает действие Sb_2O_3 [116]. В то же время ферроцен не оказывает влияния на скорость горения поливинилспиртовых композиций [115].

В ряде случаев при горении поливинилхлоридных композиций в присутствии ферроценов отмечалось понижение дымообразования и снижение количества образующегося хлористого водорода [110, 115, 116, 118, 131].

II. ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ. ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНОВ НА ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В данном разделе кратко описаны свойства полимеров, полученных на основе ферроценов, и изменение свойств различных полимерных материалов при добавке соединений ферроцена (ингибирование термической и термоокислительной деструкции, фотостабилизация и др.). Кроме того, в этом разделе рассматриваются ферроцены как катализаторы полимеризации.

А. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНОВ

Соединения ферроцена способны к образованию полимеров двух основных типов в зависимости от структуры макроцепи, а именно: ферроцен может находиться в боковой цепи полимера и может входить в основное звено макромолекулы; в последнем случае ферроценовая система является составной частью цепи сопряжения полимера. Полимеры первого типа образуются в основном из монофункциональных производных ферроцена, полимеры второго типа — из дифункциональных производных. Кроме того, полимеры обоих типов, а также полимеры разветвленных и сшитых структур образуются часто в реакциях поликонденсации и полирекомбинации самого ферроцена и некоторых его производных. Методы введения ферроцена в полимерную цепь, основные классы полимеров на основе ферроцена и их свойства изложены в ряде обзоров (см., например, [2, 3, 5, 6, 241—253]). В монографии [241] описаны кремнийорганические полимеры ферроцена. В большинстве обзоров [2, 5, 6, 244, 247—252] рассмотрены также потенциальные области применения ферроценовых полимеров. Этот класс соединений, подобно самому ферроцену и его мономерным соединениям, может служить в качестве катализаторов горения и антиоксидантов, а также защищать от УФ-радиации. Преимуществами ферроценовых полимеров по сравнению с ферроценом являются более низкая летучесть и высокая термостойкость.

а. Термостабильные полимеры на основе ферроцена

Термостабильные полимеры на основе ферроцена получают межфазной полимеризацией, полирекомбинацией или поликонденсацией, однако препятствием к их применению часто является их неудовлетворительная механическая прочность вследствие образования низкомолекулярных соедине-

ний (в среднем молекулярный вес полимеров на основе ферроцена составляет 1000—2000, иногда достигает 3000) [254—257]. Для достижения соответствующих механических свойств требуются полимеры с молекулярным весом до 10 000. Возможность синтеза высокомолекулярных элементоорганических полимеров на основе ферроцена недавно была продемонстрирована на примере прививки ферроценовых групп к готовым макромолекулам — взаимодействием поливинилхлорида с ферроцениллитием. Количество вводимого железа составляет 6%, что соответствует введению одной молекулы ферроцена на каждые 5—6 звеньев поливинилхлорида. Заметного дегидрохлорирования при этом не наблюдается [258].

Введение ферроценовой структуры в цепь полиизопрена (путем сополимеризации ферроценилацетилена с изопреном в присутствии комплексного катализатора триизобутилалюминий—четыреххлористый титан) значительно повышает термическую стабильность полимера [259]. Сополимеры на основе этилена, обладающие повышенной термостойкостью, получают сополимеризацией с винилферроценом [260, 261]. Сам поливинилферроцен устойчив до температуры 240 °С [262]. Для повышения термостойкости сополимеров в смесь алкенилферроцена с олефиновыми или диеновыми мономерами вводят алкенилкарборан [263, 264].

Температура стеклования сополимеров бутадиена возрастает на 100° (с 200 до 300 К) при введении в сополимер винилферроцена в количестве 0,4 мольных долей [265]. Аналогичным образом повышается температура стеклования хлорсодержащих полимеров (поливинилхлорида, хлорированных полиэтиленов, полиэпихлоргидрина) при введении ферроцена в полимерную цепь реакцией Фриделя—Крафтса [266].

Термостабильность сополимеров акрилоилферроцена со стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом на 50—100 °С выше термостабильности исходных органических полимеров, не содержащих ферроцена, однако при введении ферроцена в цепь полиметилметакрилата термостабильность последнего снижается [267, 268].

Полимеры, стабильные до 300 °С, получены на основе *п*-ферроценилфенилацетилена [269] и полимерных оснований Шиффа, продуктов конденсации алифатических и ароматических диаминов и 1,1′-дикарбонильных производных ферроцена [270]; в последнем случае потеря в весе полимера при 700 °С составляет 50—70%.

Полимеры на основе ферроценилакрилата и ферроценилметакрилата обладают повышенной когезионной плотностью, и их температура стеклования значительно выше температуры стеклования органических акрилатов и метилметакрилатов [271].

Смешанные полимеры на основе ферроцена и других металлоорганических соединений, сохраняющие хорошие механические свойства до 900—1000 °F, описаны в работах [272, 273]. Ряд работ в области термостойких полимеров на основе ферроцена рассмотрен в обзоре [250].

Поликонденсация ферроцена с альдегидами и кетонами в диметилформамиде под действием кислот Льюиса приводит к полимерам, обладающим высокой термоокислительной стабильностью при 160—175 °С, теплостойкостью под нагрузкой 5 *кг/см*^{2} до 120 °С и имеющим хорошие пленкообразующие и физико-механические свойства [274]. Пленкообразующими свойствами обладают также ферроценсодержащие полихиноксалины [275] и продукты взаимодействия ферроцена с ксилиленгликолем в присутствии *п*-толуолсульфокислоты или эфирата трехфтористого бора [276].

Сополимеризация ферроцена с диальдегидами (терефталевым альдегидом, 1,1′-диформилферроценом) приводит к термосшитым полимерам, которые могут быть использованы для получения армированных композиций [277, 278]. Комплексы полиферроценилена с 1,3,5-бензолтрисульфонилхлоридом и 1,1′-*бис*-(хлорсульфонил)ферроценом используются в качестве прослаивающей смолы для тканей, усиленных углеродными и кварцевыми

волокнами [279]. Модификацией полиэтилентерефталата бифункциональными производными ферроцена получены полимеры с высокой термо- и светостойкостью [280].

Для синтеза эпоксидных смол применяют амины ферроценового ряда, в частности 1,1'-*бис*-(α-аминоэтил- или аминобензил)ферроцен [281]. На основе 1,1'-*бис*-(α-оксиэтил)ферроцена получены полужесткие пенополиуретаны, содержащие до 27% ферроцена и обладающие повышенной термоокислительной стабильностью [282]. Сополимеры винилферроцена с хлоропреном входят в состав синтетических резин [43]. Термостойкие до 300—400 °С волокнообразующие полимеры получают сополимеризацией 3,3-диаминобензидина или 1,2,4,5-тетрааминобензола с ферроценборной кислотой [283]. Покрытия специального назначения, устойчивые к действию высоких температур и радиации, получают на основе продуктов взаимодействия ферроцена с 3-окси- или 3-алкоксифталидами [284].

В результате химической модификации волокон и пленок соединениями ферроцена образуются ферроценсодержащие волокна, пленки и изделия из них с ценными специфическими свойствами. Так, капроновое волокно, обработанное ферроценальдегидом в присутствии фосфорной кислоты, в 3 раза устойчивее к термоокислительной деструкции, чем исходное [285]. Поливинилспиртовые волокна, модифицированные смолой — продуктом конденсации диацетилферроцена с формальдегидом в присутствии соды, приобретают устойчивость к действию горячей воды [286]. Поливинилспиртовые волокна или изделия из них, обладающие электроноионообменными свойствами, полупроводимостью, каталитической активностью и повышенной стойкостью к радиации при сохранении термостойкости, получают нанесением на них ферроценальдегида, солей 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты и N-ферроцениланилина [287, 288]. Повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции по сравнению с обычными волокнами обладают ферроценсодержащие ацетилцеллюлозные волокна [289]. Полимерные волокна, модифицированные ферроценом, обладают повышенной усталостной прочностью и эластичностью [289—292]. Полиэтилентерефталат, модифицированный 0,1—0,5% ферроцендикарбоновой кислоты [293] или 0,04—0,07% диацетилферроцена [294], может быть использован для получения волокон с высокой светостойкостью и повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции.

б. Электрические и магнитные свойства соединений ферроцена и создание на их основе полупроводниковых материалов

Магнитные и электрические свойства ферроценсодержащих полимеров довольно широко изучены (см., например, [287, 295—304]). Этой теме посвящено также несколько специальных обзоров [250, 305, 306]. Проведенные исследования показали, что полимеры ферроцена с системой сопряженных связей являются высокоомными полупроводниками со значениями проводимости при 50 °С равными 10^{-7}—10^{-12} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ [299]. Наличие у полимеров электрических свойств, характерных для полупроводниковых материалов, позволяет использовать их в электронных схемах, требующих высокоомных сопротивлений. Зависимость электропроводности от температуры носит экспоненциальный характер. Довольно крутой ход кривой проводимости для некоторых полимеров, в частности полученных реакцией полирекомбинации, и высокие температуры плавления почти всех исследованных соединений дают основание полагать, что полимеры на основе ферроцена могут быть использованы для работы при высоких температурах [301].

Электрические и магнитные свойства полупроводников на основе ферроцена можно варьировать в определенных пределах регулированием химического строения полимерных соединений и изменением условий их синтеза.

Полупроводниковыми свойствами обладают полиферроценилацетилены [307—310], полиферроценилнитрилы [304, 311], полиазофенилферроцены [300], пирополимеры, образующиеся при термообработке β-ферроценилхлоракролеина [295], продукты поликонденсации амида ферроценкарбоновой кислоты с альдегидами [312], кетонов ферроценового ряда и самого ферроцена с алифатическими и ароматическими альдегидами и кетонами [299, 301, 313, 314], ненасыщенными альдегидами [315] и хлорангидридами дикарбоновых кислот [316], продукты конденсации 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина с ферроцендикарбоновой кислотой [317], сополимеры глицидилферроцена с бутилметакрилатом, модифицированные ферроценсодержащими вторичными аминами [318], полимеры, полученные в результате реакции полирекомбинации (термической обработки в присутствии органических перекисей) ферроцена и алкилферроценов и их совместной полирекомбинации с другими ароматическими системами (дифенилом, нафталином и его производными, азобензолом, аминоароматическими соединениями и т. д.) [299, 301—303, 319], полиферроценоксимы титана, $[Cp_2Ti{-}ON{=}CR{-}C_5H_4FeC_5H_4{-}{-}CR{=}N{-}O]_n$, [320] и т. д.

Проводниковые и полупроводниковые полимерные композиции получены путем вулканизации системы на основе хлоропренового каучука в присутствии ферроцена [321]. Полимеры со специфическими электромагнитными свойствами могут быть синтезированы на основе N-замещенных аминометилферроценов [322].

Смешанные ферроцен—ферроцениевые соединения проявляют свойства, которые не являются суммой свойств отдельно ферроцена и иона ферроцения; например, кристаллическая проводимость пикрата наполовину окисленного диферроценила на 6 порядков выше, чем проводимость его отдельных компонентов [323, 324], что позволяет изменять электрические свойства ферроценов частичным окислением этих соединений до полимеров со смешанной валентностью железа. Такие полупроводниковые полимеры на основе ферроценов со смешанной валентностью описаны для комплексов поливинилферроцена, полиферроценилацетилена, полиферроценилметакрилата с иодом, тетрацианхинодиметаном, дихлордицианхиноном [271, 325—327]. Отмечено, что исходные неокисленные полимеры являются изоляторами, однако после частичного окисления все они приобретают свойства полупроводников.

Получены сополимеры винилферроцена с N-винилкарбазолом и выделены их комплексы с переносом заряда с 2,5,7-тринитро-9-флуореном (по звеньям винилкарбазола) и полисоли с различным содержанием Fe(2+) и Fe(3+), образующиеся при окислении сополимеров дихлордицианхиноном или ортохлоранилом [248, 328]. Изучение электро- и фотопроводимости этих комплексов показало, что повышение содержания винилферроцена и Fe(3+) приводит к повышению электропроводности, однако они перестают быть фотопроводниками. Возрастание проводимости с повышением количества окисленного железа в полимере найдено также для комплексов тетрацианхинодиметана с сополимерами стирола и 3-винил-*бис*-фульвалендижелеза [327, 329].

Полиэтинилферроцен при нагревании с различными газами (NH_3, CO, CO_2, SO_2, парами воды, акролеином, этиленом и обычным лабораторным воздухом) образуют комплексы с переносом заряда, что приводит к изменению их удельного сопротивления. Это явление предлагается использовать для создания системы предупредительной пожарной сигнализации [330, 331].

Металоорганические полупроводниковые материалы предложено получать также на основе мономерных производных ферроцена — продуктов окисления ферроцена иодом (полииодиды ферроцения) [332], тетрахлор- или дибром-*n*-дифенохиноном [333], 1,6-*бис*-(*n*-ферроценилфенокси)гекса-2,4-диином [334], а также на основе комплекса декаметилферроцена с *бис*-(7,7,8,8-тетрациано-*n*-хинодиметаном) [335].

Полимерные пленки толщиной 0,5—2 *мк*, полученные в результате медленного электрического разряда в присутствии ферроцена и его производных при 1 *мм* рт. ст. и температуре менее 200 °C, имеют проводимость 10^{-13} *Мом/см* и являются новым типом полупроводниковых органических материалов. Скорость образования пленки у винилферроцена выше, чем у самого ферроцена, а при 60 °C составляет 300 *г/квт·ч*. Механизм полимеризации ферроцена при получении пленок существенно отличается от механизма образования пленок для других металлоорганических соединений и связан, вероятно, с образованием ферроциний-катиона [336].

Ферромагнитные полимеры на основе ферроцена получены нагреванием сополимеров ферроцена с *n*-метоксибензальдегидом до 300 °C с последующим медленным охлаждением [337]. Полимеры могут быть использованы в магнитных запоминающих устройствах, магнитных лентах для звукозаписи и самозаписывающих устройствах и в качестве материалов для магнитного экранирования.

Придание магнитных свойств хлопчатобумажным нитям было осуществлено пропиткой их бензольным раствором ферроцена [338]. Волокнообразующие ферроценсодержащие полимеры, обладающие электропроводящими свойствами, получены на основе продуктов поликонденсации ферроцена с альдегидами и кетонами в присутствии кислот Льюиса [291, 292, 339]; волокна образуются при прядении в воду растворов полимера в диметилформамиде [339]. Такие полимеры предлагается использовать при создании различных магнитных материалов: магнитных ловушек, магнитных копировальных материалов, магнитных герметиков и экранирующих устройств [340].

В работе [341] рассматриваются возможные пути синтеза высокотемпературных макромолекулярных сверхпроводников на основе полимерных металлоценов, в которых циклопентадиенильные кольца входят в систему плоских конденсированных ароматических систем.

Краткий обзор ферроценовых полимеров, которые могут быть использованы в качестве полупроводниковых материалов, дан в работах [342, 343].

в. Полимеры-диэлектрики

Ферроцен является диамагнитным соединением, и его введение в полимерные композиции (на основе полиэтилена и его сополимеров) позволяет получить полимерные смолы, используемые в качестве электроизоляционных материалов [344—348].

Полиферроценилены, в которых ферроценовые группы непосредственно связаны между собой, и полиалканоферроцены, в которых отсутствует система сопряженных связей между ферроценовыми ядрами, также являются диэлектриками. Наблюдаемые ранее аномальные ммгнитные свойства таких полимеров (наличие сигнала в спектре ЭПР и положительная магнитная восприимчивость) [296, 349] обусловлены наличием парамагнитных и ферромагнитных примесей: тщательно очищенные образцы полимеров обоих типов при комнатной температуре являются диамагнитными; при 77 K диамагнетизм сохраняется, а при температуре жидкого гелия наблюдается слабый парамагнетизм [297]. Изучены диэлектрические свойства пленок полимеризованного в плазме ферроцена [350].

На основе полиэтилена (или его сополимеров) и продуктов конденсации ферроцена с альдегидами и кетонами были созданы композиции, обладающие хорошими электроизоляционными свойствами [351—357]: диэлектрическая проницаемость смол в присутствии полимеров ферроцена может быть повышена примерно в 1,5—2,5 раза [351—353, 357].

Описана электроизоляционная композиция на основе полимеров-диэлектриков типа полиолефинов, содержащая ферроцен и силоксановые олигомеры [358], которую предлагается использовать в кабельной промышлен-

ности. Ферроцен захватывает и дезактивирует электроны и повышает диэлектрические свойства таких полиолефинов, а силоксановый олигомер мигрирует в пустоты и/или дефекты [359]. Предложено вводить также в композицию 8-оксихинолин, который является ловушкой для ионов металлов [359].

г. Редокс-полимеры на основе ферроцена

Окислительно-восстановительные свойства ферроцена и его производных подробно рассмотрены в гл. 4.

Способность ферроцена легко, быстро и обратимо окисляться до ферроцений-катиона и относительно высокая устойчивость обеих форм валентного состояния железа делают возможным создание на основе полимеров и сополимеров ферроцена нового типа окислительно-восстановительных смол (редокс-полимеров) [360, 361]. Особенности окислительно-восстановительных свойств ферроценовых полимеров, способы их получения, кинетические и статистические характеристики рассмотрены в работе [362].

Специальными опытами было показано, что ферроцен в полимерах сохраняет способность обратимо окисляться до ферроцения [363]. В полимерах — продуктах конденсации ферроцена с метилэтилкетоном и фталевым ангидридом — может быть окислено в первом случае не более 60% и во втором — не более 45% ферроценильных групп [364]. При этом некоторые полимеры на основе ферроцена нестабильны к окислению в условиях титрования и частично разрушаются, например сульфированный поливинилферроцен при титровании сульфатом церия [365], или полимеры, полученные конденсацией ацетилферроцена с фталевым ангидридом в присутствии безводного хлористого цинка при температурах 150—200 °С, при титровании хлористым железом [363].

Поливинилферроцен не обладает ионообменными свойствами, но в окисленной форме полимер становится потенциальным анионообменником [361]. В то же время полимер, полученный диазотированием ферроцена полистиролдиазониевой солью, имеет кажущийся нормальный потенциал 0,415 *в* и емкость ~5,4 *мэкв/г* [366]; полимер, подобно поливинилферроцену, не проявляет катионообменных свойств, но имеет свойства анионообменника, при этом его анионообменная емкость в значительной степени зависит от типа аниона [361].

Ферроценовые смолы полистирольного типа были использованы как редокситы для оксидиметрического определения Fe(III) в специальных высоколегированных сталях, содержащих до 70% железа и хром, никель и ниобий [367]. Описаны также окислительно-восстановительные свойства сополимеров глицидилметакрилата с бутилметакрилатом, модифицированным ферроценсодержащими вторичными аминами [318].

Окислительно-восстановительную способность ферроценсодержащих смол можно изменять в широких пределах введением в мономерное звено различных заместителей.

Обсуждается возможность использования окислительно-восстановительных ионитов на основе поливинилферроцена в химической металлургии [368]. Существенным недостатком электронообменных материалов на основе ферроценовых полимеров является малая химическая устойчивость ферроцениевых групп [363, 369].

Б. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФЕРРОЦЕНОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В зависимости от целевого назначения стабилизаторы полимерных композиций подразделяются на антиоксиданты, термостабилизаторы и фотостабилизаторы [370]. Поскольку одни и те же стабилизирующие добавки могут одновременно выполнять разные функции, указанное деление достаточно

условно. Ниже рассмотрено влияние производных ферроцена на стабилизацию различных полимерных композиций в зависимости от вида стабилизируемых материалов и условий их эксплуатации.

а. Ингибирование термической и термоокислительной деструкции полимерных материалов

Ферроцен и некоторые его производные проявляют ингибирующее действие при реакциях термораспада и окисления различных полимерных материалов.

Поскольку термодеструкция каучука протекает через стадию образования и распада перекисей, в качестве модельной реакции для определения ингибирующего действия различных добавок на процессы деструкции каучуков была изучена кинетика распада гидроперекиси изопропилбензола в присутствии ферроценсодержащих полимеров [287, 371]. Было обнаружено, что полимер — продукт взаимодействия ацетилферроцена с двууглекислым аммонием — препятствует распаду гидроперекиси не менее эффективно, чем применяемый в настоящее время антиокислитель неозон-Д, а также препятствует деструкции каучука на стадии вальцевания в гораздо большей степени, чем неозон-Д, что позволяет получать пленки с хорошими механическими свойствами [371].

Наиболее широко изучено влияние производных ферроцена на процессы термической деструкции полиэтилена [372—380]. Изучено действие ферроцена и *n*-ферроцениланилина на кинетику термической деструкции полиэтилена высокого давления при температурах 300—400 °С в вакууме (10^{-4} *мм* рт. ст) [374—376, 378]. В данном интервале температур оба соединения заметно тормозят термический распад полиэтилена при концентрациях 0,5 вес.%.

Ферроцен — более эффективный ингибитор деструкции, чем *n*-ферроцениланилин. На начальных стадиях процесса (до 1 часа) ферроцен практически не влияет на кинетику распада, а *n*-ферроцениланилин несколько ускоряет разрыв цепи и выделение летучих продуктов реакции, т. е. частично является инициатором реакции. На более поздних стадиях термораспада (более 1 часа) характер влияния обоих соединений одинаков: уменьшается разрыв цепи и полностью тормозится выделение газообразных продуктов. Полное ингибирование выделения летучих продуктов наступает тем раньше, чем выше температура опыта.

Ингибиторы деструкции во время процесса распадаются до неферромагнитного мелкодисперсного железа; распад индуцируется макрорадикалами, возникающими в системе на начальных стадиях деструкции. Вероятно, эффект ингибирования процесса обусловлен действием циклопентадиена (продукта распада исходного ингибитора), так как чистый циклопентадиен — наиболее эффективный ингибитор термораспада полиэтилена.

Ферроцен и некоторые его производные (ацетилферроцен, 1,1′-диацетилферроцен, 1,1′-диэтилферроцен, 1,1′-дипропилферроцен, α-оксиэтилферроцен и кетоксим ацетилферроцена) оказывают ингибирующее влияние на процессы термической и термоокислительной деструкции полиэтилена низкого давления марки 4070Л [377, 380] и марки 210 [381]. Ферроцен и ацетилферроцен ингибируют термостарение полиэтилена низкого давления в меньшей степени, чем известный антиокислитель сантонокс, в то время как диацетилферроцен при концентрации 1% по эффективности превышает действие последнего [377].

Полимерные композиции, обладающие высокой степенью сшивки и не деструктурируемые при вулканизации, получают путем вулканизации полиолефинов, в частности полиэтилена высокого давления, под действием органической перекиси в присутствии ферроцена [382].

Термостабилизаторами композиций на основе полиэтилена и его сополимеров являются также *n*-метоксибензоилферроцен, бензоилированный метилферроцен [372], β-оксинитрилы ферроцена [373] и продукты конденсации ферроцена с *n*-метоксибензальдегидом [383, 384].

Изучены процессы теплового, озонного и атмосферного старения резин на основе СКИ-3 в присутствии производных ферроцена с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями [385, 386]. Стабилизирующая эффективность ферроценсодержащих соединений зависит от их летучести, совместимости с каучуком и природы заместителей, присутствующих в ферроценовом ядре. Исследованные добавки ингибируют процессы старения протекторных резин, но менее эффективно, чем известные промышленные стабилизаторы. Наиболее эффективными среди изученных производных ферроцена оказался дикетоксим диацетилферроцена.

Антиоксидантами полифениловых эфиров, используемых в качестве гидравлических жидкостей, являются различные арилферроцены (фенилферроцен, 3-бифенилилферроцен, фенилтиоферроцен, феноксиферроцен и т. д.) [387—389].

Термическую стабилизацию полиамидов на основе диангидрида 3,4-дикарбокси-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафталинянтарной кислоты и первичных аминов осуществляют добавкой ферроцена или бензоилферроцена (0,25—2,5 вес. % от концентрации растворов полиимидов в инертных растворах). Формованные изделия на основе стабилизированных полиимидов обладают повышенной прочностью на разрыв и изгиб [390].

Термостабилизирующей добавкой к эпоксидным смолам является поливинилферроцен [391]. Разработан способ стабилизации капронового волокна растворами ферроцена [392, 393]. Алкилпроизводные ферроцена [1,1′-диэтилферроцен, *бис*-(1,1′-диэтилферроценил)метан] являются ингибиторами термостарения полимеров [153, 394]. Антиоксидантами каучуков и пластмасс являются полиферроценилметаны [395].

Эффективный в качестве ингибитора окисления силиконовых жидкостей ферроцен в то же время снижает термоокислительную стабильность масел МАС-35 и эфира пентаэритритового спирта [396].

Оловоорганические производные ферроцена, $Bu_2Sn(SCH_2COOCH_2Fc)_2$ и $Bu_2Sn(OCOFc)_2$, являются термостабилизаторами старения поливинилхлорида, однако их стабилизирующие свойства невысоки вследствие нестабильности самих соединений ферроцена [397].

б. Фотостабилизация полимерных материалов и защита от высокоэнергетических излучений

Полимерные материалы под действием света через некоторое время изменяют свои физико-химические свойства: теряют эластичность, механическую прочность, меняют окраску и т. д. Основным процессом, вызывающим изменение свойств полимеров, является фотохимическая реакция в макромолекулярной цепи. Особенно сильное воздействие оказывают лучи УФ-спектра, лежащие в диапазоне 290—400 *нм*. Соединения ферроцена являются наиболее эффективным средством фотостабилизации среди известных в настоящее время промышленных адсорберов [398]. В качестве светостабилизаторов полимерных материалов предлагалось использовать алкилферроцены и их карбонильные производные [153, 399—401], 2,2-*бис*-(1,1′-диэтилферроценил)-пропан [402], диацетилферроцен [294], α-оксиэтилферроцен [403], ди-(*n*-аминофенил)диэтилферроцен [404], восстановленные ферроценсодержащие α-непредельные кетоны [405], оксим [406] и гидразон [407] ацетилферроцена, ароматические азометины ферроцена [408, 409], ферроцендикарбоновую кислоту [293] и нитрилы ферроценкарбоновых кислот [410], продукты конденсации ферроцена с карбонильными соединениями [182, 411, 412], полихлорированные ферроцены [413], моно- и дизамещенные ферроцены,

содержащие гетероциклические группы (арилтиазолил, арилоксазолил, арилимидазолил), непосредственно связанные с циклопентадиенильным кольцом или удаленные от него алкильными или арильными заместителями [414, 415], полиферроценилэтилакрилат и полиферроценилэтилметакрилат [416]. Кремнийорганические производные ферроцена, особенно ферроценилзамещенные органополисилоксаны, помимо высокой термоокислительной стабильности обладают также высокой устойчивостью к действию УФ-излучения и используются как поглотители солнечной радиации [46, 417—423].

Высокой термо- и светостойкостью обладают волокна из полиэтилентерефталата, модифицированные ферроцендикарбоновой кислотой [293, 424, 425] или диацетилферроценом [294]. В сополимерах винилферроцена с *п*-винилбензофеноном звенья ферроцена, статистически распределенные между светочувствительными блоками бензофенона, сильно ингибируют фотохимические реакции [426].

Среди широкого класса изученных производных ферроцена наиболее устойчивыми к действию УФ-радиации оказались (*п*-ацетофенил)ферроцен [427], бензоилферроцен и (2-оксибензоил)ферроцен [398, 400, 427—431], причем моно- и дибензоилферроцены почти не меняются при облучении. Производные ферроцена снижают поглощение солнечной радиации в зависимости от применяемых смол в 30—5000 раз. Очень высокой эффективностью обладает 2-оксибензоилферроцен в меламиноалкидных смолах.

Изучено окисление пленок полиэтилена высокого давления под действием УФ-лучей и в процессе старения в аппарате искусственной погоды в зависимости от структуры ферроценсодержащих ароматических азометинов как ингибиторов старения; наиболее эффективными оказались соединения, которые в орто- и пара-положениях содержали ОН-группы [409].

Добавление к полиэтиленовым пленкам толщиной 0,12—0,14 *мм* 0,2—1,3% бензоилферроцена или *п*-метоксибензоилферроцена увеличивает их прочность на 30—35% и эластичность на 25—30% по сравнению с нестабилизированными пленками. Измерения проводились после экспозиции под действием УФ-радиации в течение 100 час. при 25 °С. Сшивание в пленках при этом не наблюдается. Нестабилизированные пленки в этих же условиях сшиваются на 24% [400].

Покрытие поверхности полимерных пленок на основе полиолефинов (полиэтилена, полипропилена, полистирола и т. д.) слоем ферроцена (10%-ный раствор в хлористом метилене) примерно в 2,5 раза повышает устойчивость пленок к действию УФ-света: модифицированные пленки ломаются через 76 час. облучения, без ферроцена стабильность пленки составляет 28 час. [432]. Описана также стабилизация изотактического полипропилена производными ферроцена [433] и композиций на основе полиэтилена (N-ферроценилметил)ариламинами [434], полимерами ферроцена с бензальдегидом [435], β-ферроценил-β-оксифенилпропионитрилом, α-окси-α-фенилпентадиинилферроценом и др. [410]. Модификация поверхности твердых полимерных пленок была осуществлена путем взаимодействия ферроцена с растворами полидиенов и галогенированных полиолефинов в условиях реакции Фриделя—Крафтса [436]; это привело к повышению фотоокислительного сопротивления полимеров.

Описаны покрытия на основе полиэтилена низкого давления марки 210, обладающие повышенной атмосферостойкостью в результате введения в него ферроцена; стабилизация достигнута путем смешивания ферроцена с порошком полиэтилена [381].

В отличие от обычных светостабилизаторов полиолефинов (производных бензофенона и резорцина), которые неспособны предотвратить окислительную деструкцию полимерных композиций, производные ферроцена действуют как светостабилизаторы и антиоксиданты одновременно. Наиболее эффективными ингибиторами процессов атмосферного старения полиэтилена низкого

и высокого давления являются *n*-ферроцениланилин и β-ферроценил-β-оксифенилпропионитрил [374, 437]. Известный фенольный антиоксидант *n*-оксифенилсалициламид оказывает усиливающий эффект на ингибирующие свойства этих производных ферроцена в отношении атмосферного и ускоренного старения полиэтилена [437, 438]; такие смеси обладают в 1,5—2 раза большей эффективностью, чем промышленный стабилизатор 2-окси-4-алкоксибензофенон [438]. Ферроцен, ацетилферроцен и 1,1′-диацетилферроцен также оказывают ингибирующее действие на УФ-старение полиэтилена низкого давления марки 4070Л, однако их эффективность несколько ниже, чем у известного стабилизатора бензона ОА [377].

Высокую эффективность в отношении атмосферного старения полиэтилена высокого давления показала смесь 2,2-*бис*-(1,1′-диэтилферроценил)пропана (1%) с серосодержащим фенолом (0,25%), эффективность которой оказалась выше, чем эффективность бензона ОА [402].

Устойчивые на свету окрашенные пленки льняного масла, содержащие химически связанный ферроцен, получены путем введения в них винилферроцена: пленки не изменяются при экспозиции на воздухе в течение 6 месяцев [248, 439].

Защитная эффективность производных ферроцена на 1—3 порядка выше, чем вычислено [427]. Это свидетельствует о том, что механизм действия соединений ферроцена отличается от механизма действия обычных органических адсорберов как внешних фильтров солнечной радиации. Высокую эффективность производных ферроцена можно объяснить сильным поглощением в области спектра, где поглощение и разложение полимеров наиболее велико — 3500—5000 Å. Кроме того, ферроцен может препятствовать разрушению полимера вследствие переноса энергии между полимером и адсорбентом [398, 430].

Соединения ферроцена обладают также повышенной устойчивостью к высокоэнергетическим электрическим, электромагнитным и радиоактивным излучениям [1] [153, 413, 415, 440—442], поэтому их используют в аппаратуре, предназначенной для работы с естественными и искусственными изотопами. Например, комплексы с переносом заряда на основе винилферроцена, ферроценилкарбинола, диацетилферроцена и др. с 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном и тетрацианэтиленом являются адсорбентами электромагнитной радиации в области 3500—6000 Å [433—445].

Термическим окислением поливинилферроцена при 380 °С в атмосфере O_2 под действием кислородной плазмы получены пленки Fe_xO_y [446], которые могут быть использованы в качестве полупрозрачных фотолитографических маскирующих покрытий. Для адсорбции электромагнитной радиации в области 3500—6000 Å в соответствующих оптических системах предложено использовать комплексы с переносом заряда винилферроцена и ферроценилкарбинола с дихлордицианобензохиноном [443].

Ингибиторами γ-радиационного старения полиэтилена являются различные соединения ферроцена, в том числе 2,2-*бис*-(1,1′-диэтилферроценил)пропан [447], ферроцен, ацетилферроцен, 1,1′-диацетилферроцен, превосходящие по своей эффективности антирад пирокатехин [377]. Свето- и γ-адсорберами являются также диферроценилметановые полимеры [182], сополимеры ферроценилметакрилата с метилметакрилатом [448] и полимеры — продукты конденсации ферроцена с фурфуралем [449] и ацетилферроцена с изобутиленом [450].

Введение ферроценовых звеньев в цепь полиизобутилена в количестве от 0,5 до 3,1% повышает радиационную стойкость в 1,6 раза. Радиационная стойкость поливинилспиртовых волокон значительно повышается при пропитке свежеформованного или термостабилизированного волокна 5—18%-ным

---

[1] Введение 3,7% ферроцена в сополимер этинилферроцена с изопреном примерно в 1,5 раза повышает коэффициент стабильности полиизопрена при дозе облучения 50 *Мрад* [413].

раствором 1,1'-диацетилферроценформальдегидной смолы в ацетоне. Исходное волокно при дозе облучения 100 *Мрад* практически полностью теряет прочность, в то время как модифицированное сохраняет прочность до 25 *гс/текс* [451—453].

Повышенная устойчивость к УФ- и γ-излучениям отмечена также для поливинилспиртовых и вискозных штапельных волокон, модифицированных аминометилированным и формилированным полиметиленферроцениленом [454], полиамидных волокон, модифицированных ферроценилальдегидом [455], и волокон из полиэтилентерефталата, модифицированных диметиловым эфиром 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты [456]. Наряду с повышением радиационной устойчивости отмечено существенное улучшение адгезионных свойств модифицированного капронового волокна к резине из натурального каучука [455].

Препятствием к использованию производных ферроцена в покрытиях для предохранения от разрушающего влияния УФ-радиации является их яркая окраска, что приводит к повышенному поглощению солнечного излучения (но не к разрушению поверхности) и, как следствие, к излишнему нагреву поверхности. Поэтому для контроля температуры в покрытиях космических летательных аппаратов предлагается использовать производные осмоцена и рутеноцена, которые являются столь же эффективными поглотителями энергии УФ-лучей, но окрашены слабее [457].

Изучено также влияние γ-облучения на фотодеструкцию и длительное термическое старение полиэтилена в присутствии соединений ферроцена [261, 458, 459]. Для сополимеров этилена и винилферроцена при γ-облучении наблюдается замедление процесса окисления [261]. Излучение ^{60}Co с общей дозой 1—25 *Мрад* мало влияет на исходные механические свойства полиэтилена высокого давления в присутствии ферроцена или ферроценилкарбинолов, но в 2—2,5 раза снижает время облучения до разрушения образца [458].

в. Фотораспад полимерных материалов под действием производных ферроцена

Кроме фотостабилизирующего эффекта соединения ферроцена в определенных условиях оказывают ускоряющее влияние на фотодеструкцию полимерных материалов.

Устойчивость производных ферроцена к действию УФ-радиации снижается в присутствии галогенорганических соединений. Было найдено, что ферроцен несколько снижает температуру стеклования (с 363 до 361 °С) и время достижения максимальной температуры стеклования (с 7 до 6,5 час.) поливинилхлорида при УФ-облучении [460].

Введение ферроцена, алкил- или ацилферроценов в поливинилхлорид позволило создать композиции, легко разрушающиеся под действием света в условиях атмосферного старения [461—464]. Ускоренную деструкцию полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата вызывают путем покрытия их поверхности слоем поливинилиденхлорида, содержащего ферроцен [465]. Такие композиции могут быть использованы для производства быстро разрушающихся упаковочных материалов одноразового пользования.

Созданы также разлагающиеся под действием света композиции на основе полиэтилена, содержащие в качестве ускорителей фоторазрушения ферроцен [466—471], алкилферроцены [466], ферроценсодержащие кетоны [466, 467, 472], спирты [470—475] и халконы [476], оксим ацетилферроцена [473, 470]. Эти же соединения могут быть использованы как ускорители фоторазрушения других полиолефинов [466, 469], а также сополимеров олефинов с винилацетатом и акрилатами [466].

Совместное введение в полиэтиленовые пленки редоксайда и производных ферроцена приводит к значительному ускорению их разрушения: высоким фоторазрушающим эффектом в отношении полиэтиленовых пленок обладает

смесь, содержащая одновременно α-оксиэтилферроцен и редоксайд [474, 472].

Изучение закономерностей влияния соединений ферроцена на фотохимическую деструкцию полиэтилена показало, что при высоких концентрациях добавок соединения ферроцена ингибируют светостарение полимера, а при низких — ускоряют [475, 477]. Под действием УФ-облучения во влажной кислородсодержащей атмосфере ферроценовые ядра распадаются. При этом сенсибилизирующее действие определяется продуктами окисления циклопентадиенильных колец, а стабилизирующее — экранирующим влиянием дисперсной фазы окиси (гидроокиси) Fe(3+) [478]. Кроме того, ферроцен и его соединения катализируют процесс радикального распада гидроперекисных групп полиэтилена [471, 477].

В случае поливинилхлоридных пленок помимо ион-радикального разрушения цепи полимеров при УФ-облучении за счет окислительно-восстановительных реакций ферроцена с перекисями возможно также ускорение дегидрохлорирования ионами ферроцения, приводящее к ускорению процессов поперечного сшивания цепей [464].

Процесс ускорения фотораспада полимерных материалов под действием производных ферроцена сможет найти применение в сельском хозяйстве. Например, изучена возможность использования полиэтиленовых пленок, модифицированных соединениями ферроцена для мульчирования почвы при выращивании картофеля [475]. В условиях умеренно холодного климата пленка, содержащая 0,05—0,34% α-оксиалкилферроцена, разрушается на мелкие куски по всей поверхности в течение 3—3,5 месяцев. Увеличение количества ферроцена замедляет фотодеструкцию. В сухом и жарком климате процесс фотодеструкции протекает более активно. Экономический эффект от использования пленки, содержащей соединения ферроцена, при выращивании картофеля составляет 300 *руб/га* [475]. Исследование санитарно-химических свойств таких пленок показывает возможность их использования в пищевой промышленности для упаковки сухих продуктов [479]. Для упаковки жидких, особенно кислых, продуктов пленка, содержащая 0,05 — 0,1% α-оксиалкилферроцена, непригодна вследствие миграции последнего, а также продуктов его распада и выделения постороннего запаха.

г. Стабилизация полиорганосилоксановых жидкостей

Соединения ферроценового ряда являются новым классом эффективных термостабилизаторов и антиоксидантов полиорганосилоксанов и изделий из них (эластомеров, резин, силиконовых жидкостей).

Сам ферроцен и его органические производные (моно- и диацетилферроцен, ферроцендикарбоновая кислота) — достаточно эффективные антиоксиданты полиорганосилоксанов с алкильными, галогеналкильными, арильными и винильными заместителями [480—482]. Однако применение самого ферроцена ограничивается его высокой летучестью, а его органических производных — низкой растворимостью в полиорганосилоксанах. Было обнаружено, что введение в циклопентадиенильное кольцо ферроцена органосилил- и органосилоксизаместителей приводит к улучшению совмещаемости стабилизаторов с органосилоксанами и повышению стабилизирующего эффекта.

В литературе имеется большое количество сообщений об антиокислительных свойствах кремнийорганических производных ферроцена, однако из-за отсутствия единой методики оценки эффективности соединений невозможно провести сравнительный анализ полученных результатов. Ниже описаны некоторые методы, которые использовались при определении эффективности действия различных производных ферроцена.

Стабилизирующие свойства органических производных ферроцена определялись по времени гелеобразования олигомеров при нагревании их в открытых стаканах [480—486]. Стабильность полиорганосилоксанов, моди-

фицированных *бис*-(диметилэтоксисилил)ферроценом, при 250 °С увеличивается в 800 раз для полиметилсилоксана (ПМС-100), более чем в 430 раз для полиметил-γ-трифторпропилсилоксана (ФС-169) и в 26 раз для полиметилфенилсилоксана (ФМ-1322-300) (фенил-α-нафтиламин повышает стабильность при 250 °С лишь в 8 раз [483]).

Пластины, изготовленные из полиметилсилоксанов с использованием кремниевой пыли в качестве наполнителя и 2% перекиси бензоила, при добавлении 0,1% дисилоксанилферроценов становятся очень устойчивыми к высокотемпературной обработке по сравнению с немодифицированными образцами [417, 418, 422].

В работах [487, 488] эффективность стабилизаторов определялась в стеклянной проточной установке путем барботирования очищенного воздуха в терморегулируемый сосуд с полидиметилсилоксановой жидкостью. Исследованные кремнийорганические производные ферроцена оказывают вполне заметное стабилизирующее действие на процесс термоокислительной деструкции, повышая начальную температуру окисления на 50—70 °С.

Эффективность стабилизирующего действия силилферроценов определялась также по длительности периода индукции поглощения кислорода полиорганосилоксанами при нагревании на статической вакуумной установке [489, 490]. Была изучена термоокислительная деструкция полидиметилсилоксанов в присутствии следующих производных ферроцена: 1,1'-*бис*-(триметилсилил)ферроцена, 1,1'-*бис*-(диметилэтоксисилил)ферроцена, 1,1'-*бис*-(диметилоксисилил)ферроцена и 1,1'-*бис*-[диметил(диэтиламино)силил]-ферроцена. Указанные соединения оказывают ингибирующее действие не только на стадии инициирования, но и в период автокаталитического развития цепного процесса окисления. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные силилферроцены являются эффективными стабилизаторами при сравнительно высоких температурах (290—300 °С): при введении 1—2% 1,1'-*бис*-[диметил(диэтиламино)силил]ферроцена в некоторые полисилоксаны длительность периода индукции при 300 °С возрастает более чем в 100 раз.

Стабилизирующее действие антиоксидантов на основе кремнийсодержащих ферроценов сохраняется при введении в полиорганосилоксаны наполнителей (ZnO, TiO_2), в то время как ингибирующий эффект других антиоксидантов при этом, как правило, нивелируется.

Производные ферроцена оказывают также ингибирующее действие на процессы термораспада силоксановых цепей: в их присутствии степень деполимеризации олигодиметилсилоксана снижается в 2—6 раз [487]. Среди изученных соединений наиболее эффективен гептафторпропилферроценилметан (степень деструкции 9,7%). Эффективность гептафторпропилферроцена и *бис*-(триметилсилил)ферроцена примерно одинакова (степень деструкции 14%). Наименее эффективным оказался цианоферроцен, вдвое снижающий степень деструкции полимера.

Механизм ингибирования процесса деполимеризации силоксановых цепей производными ферроцена (и другими соединениями переходных металлов) можно представить как координационное взаимодействие ионов или атомов металла, образующихся при термораспаде молекул стабилизатора, с силоксановыми цепями [487]. В результате нарушается периодичность спиралевидной структуры цепи, что затрудняет образование промежуточного активированного комплекса. Возможно одновременное внедрение металла в силоксановую цепь, также приводящее к ингибированию процесса деполимеризации, который, по предположению авторов, и приводит к термоокислительной стабилизации полиорганосилоксанов за счет индукционных влияний атомов металла.

Кроме того, поскольку с повышением температуры происходит частичное разрушение присадок в результате прямого окисления самих ингибиторов, необходимо повышение их термической устойчивости [489, 490].

Кажущееся противоречие связано, вероятно, со сложным характером самого процесса термоокислительного старения полисилоксанов и действием ингибиторов на разных стадиях распада: с одной стороны, при термораспаде ингибитора повышается стабильность силоксановой цепи в результате внедрения в нее металла, с другой стороны, возможно торможение радикальных процессов термоокисления полимера за счет того, что соединения ферроцена в определенных условиях могут выступать в качестве эффективных поглотителей свободных радикалов [491, 492].

Для стабилизации полиорганосилоксанов предложено большое число моно- и дисилилпроизводных ферроцена, в которых атом кремния связан непосредственно с циклопентадиенильным кольцом. Это могут быть триорганосилилпроизводные (триалкилсилилферроцены и триарилсилилферроцены) [481, 489, 493—499], производные, содержащие у атома кремния функциональные группы: окси- [500], алкокси- и ароксигруппы [483, 489, 496, 499, 501], амины [489, 502], галоген [494]. Термически более стабильными, чем триорганосилилферроцены, являются моно- и полиядерные силоксанилферроцены [503—505], в том числе имеющие мостиковые силоксановые группы между двумя циклопентадиенильными кольцами [483, 499]. Некоторые авторы считают [498], что стабилизирующее действие *бис*-(триалкилсилил)ферроценов является неожиданным, так как сам ферроцен не оказывает эффективного ингибирующего влияния на окисление низковязких диметилполисилоксанов.

В качестве стабилизаторов полиорганосилоксанов были предложены также производные ферроцена, в которых атом кремния отделен от циклопентадиенильного кольца цепочкой углеродных атомов: кремнийзамещенные кетоны ферроценового ряда [46, 417, 418, 422, 429], полученные из них при действии минеральных кислот ферроценилсилоксановые полимеры [421, 422], продукты восстановления кетогрупп кремнийкетонов до кремнийалкильных [46, 417, 418, 423, 429], кремнийзамещенные арилферроцены [420, 505, 506] и карбамоилферроцены [507, 508]. Введение углеводородного мостика между ферроценом и кремнием значительно повышает термическую устойчивость добавок и их совместимость с полиорганосилоксанами.

Замена атома кремния другими элементами IVБ группы приводит к значительному снижению летучести и повышению стабилизирующего эффекта добавки [485, 486]. Изучен стабилизирующий эффект диферроценилдиалкил-(или диарил)силанов, -германов, -станнанов, -плюмбанов и полимеров, полученных взаимодействием дилитийферроцена с дифенилдихлорсиланом [440], а также тетраферроценильных производных элементов IVБ группы [419].

Полиорганосилоксаны, стабилизированные кремнийорганическими производными ферроцена, используются в качестве смазочных масел, гидравлических жидкостей, которые могут работать при высоких и низких температурах [417, 423, 509], эластомеров, теплоносителей, изоляционных соединений для покрытий, смол, твердых каучуков. Для этих же целей могут быть использованы и сами кремнийполимеры на основе ферроцена. Некоторые из них хорошо смешиваются с различными наполнителями и эффективно используются в смесях с триацилоксисиланами и с ортосиликатами [505].

д. Пластичные смазки

Ферроцен используют при получении пластичных смазок, загущенных глинами [510—512]. Для получения смазок с необходимыми вязкостными и вязкостно-температурными характеристиками используют в качестве разбавителей катионообменные минеральные глины типа монтмориллонита или бентонита вместо обычных гелеобразующих добавок для получения смазок-мыл. Для повышения термоокислительной и радиационной устойчивости таких глин в качестве органического катиона используются катионы ферроцения, бутил- и дипропилферроцения. Смазки на основе метилфенилсиликоно-

вого масла, в которых разбавителями служат полученные таким образом глины, имеют хорошую консистенцию при низкой температуре, высокую температуру каплепадения, низкий термический коэффициент вязкости, высокую термическую и термоокислительную устойчивость, высокое сопротивление к старению в условиях ионизирующей радиации [510, 511].

Кроме того, получены пластичные смазки, загущенные литиевыми мылами жирных кислот и углеводородами, где в качестве дисперсной среды применены полиалкилферроцены (продукты алкилирования ферроцена олефинами), которые значительно улучшают структурно-механические, противоизносные свойства смазок, а также их коллоидную стабильность [512].

е. Другие примеры влияния ферроценов на свойства полимерных материалов

Перфторарил-, ацил- и алкилферроцены, используемые в качестве добавок к жидкостям и смазкам, улучшают их устойчивость к действию высоких температур, кислорода [513] и высокоэнергетической радиации [441]. Пропаргиловый эфир *п*-ферроценилфенола обладает пластифицирующими и стабилизирующими свойствами [514]. Аминокислоты типа I и II являются разбавителями и пластификаторами для различных лаков, в том числе на основе поливинилхлоридов [515].

I: $FcCH(Me)-N(COPh)-CH(CONHBu\text{-}t)(CHMePh)$

II: $Fc(SiMe_3)CH_2-N(COPh)-CH(CONHBu\text{-}t)(Pr\text{-}i)$

Термореактивные лаки, поверхностные покрытия, пластикаты без наполнителя либо с порошкообразным или волокнистым наполнителем и другие композиции, приводящие к получению пластмасс с высокой термической и радиационной стабильностью, абляционными и электроизоляционными свойствами, получают конденсацией в растворе или в расплаве олигомерных ферроцениленов с ароматическими диальдегидами, в том числе с производными 1,1′-ферроцендиальдегида [516, 517].

Для модификации фенолформальдегидных смол частичками металла с целью придания им специфических электрических и магнитных свойств, а также устойчивости к действию радиации проводят конденсацию 1,1′-*бис*-(оксиметил)ферроцена с 2,4-*бис*-(оксиметил)фенолом [518]. Полимеры, содержащие эпоксигруппы (глицидилметакрилат или его сополимеры с виниловыми мономерами), при взаимодействии со вторичными аминами ферроценового ряда образуют продукты, пригодные для формования и обладающие окислительно-восстановительными и магнитными свойствами [519].

Введение ферроценилметиленовых полимеров в резины на основе фторированного каучука СКФ-32 приводит к повышению морозостойкости при сохранении прочностных свойств, к увеличению тепловой и химической стойкости резин [520].

Небольшие количества ферроцена в сополимере стирола с винилферроценом резко увеличивают адсорбцию полимера из растворов в хлороформе на пирогенных носителях SiO_2, Al_2O_3 [521].

Добавки ферроцена улучшают фрикционные свойства композиции на основе эластомера бутадиен-стирольного сополимера, частично отвержденной смолы из масла скорлупы орехов кэшью, асбестового волокна и термостойких минеральных наполнителей [522]. Ферроцен, являясь катализатором дегидрирования, способствует карбонизации рабочей поверхности и уменьшает образование низкомолекулярных продуктов деструкции эластомера, снижающих коэффициент трения. Композиция обладает высокими и стабильными

фрикционными свойствами, износостойкостью и сравнительно мягким воздействием на материал контртела. Подобная композиция, используемая в железнодорожных тормозных колодках, существенно повышает тормозную силу по сравнению с немодифицированной композицией [523].

С целью повышения теплостойкости и прочности абразивного инструмента в массу для его изготовления на основе эпоксидной смолы предложено вводить фторсодержащий ферроценилкетон [524].

Изучалась способность к выветриванию ферроценсодержащих полимеров (сополимеров бутилакрилат—метакриловая кислота—стирол—винилферроцен), используемых для покрытия кедровых панелей. Найдено, что введение ферроцена в сополимер не влияет на сопротивление к коррозии под действием струи соли [525].

В. ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

а. Каталитическая система ферроцен—органический галогенид

Растворы ферроцена и его производных в галогенированных углеводородах при облучении УФ-светом [526—528] или γ-излучением [491, 529, 530] в результате фотохимического превращения дают тетрахлорферрат ферроцения, который, взаимодействуя с соединениями, содержащими подвижный водород (например, с метанолом), редуцирует ферроцен:

$$Cp_2Fe \xrightarrow{CCl_4} [Cp_2Fe]^+[FeCl_4]^- \xrightarrow{MeOH} Cp_2Fe.$$

Эту реакцию используют в различных процессах. Например, она применяется для дозиметрии γ-лучей Co^{60} [531], поскольку величина радикального выхода при радиолизе CCl_4, а следовательно, и количество образующейся соли ферроцения, зависит от дозы радиации. Ферроцен при этом интенсивно поглощает свободные радикалы, значительно понижая радиационный выход [491, 492].

Ферроцен, активированный галогенорганическими соединениями, содержащими группы CCl_3 и CBr_3, является инициатором свободнорадикальной полимеризации ненасыщенных, главным образом акриловых, мономеров в растворе [532—543, 551]. В случае акрилонитрила возбудителем фотополимеризации может выступать сам ферроцен в отсутствие CCl_4 [544, 545]. При полимеризации метилметакрилата в присутствии ферроцена получают полимеры с более высоким содержанием изотактических звеньев, чем в присутствии обычных радикальных инициаторов — перекиси бензоила и азодиизобутиронитрила [546]. Механизм инициирования в этом случае включает образование комплекса с переносом заряда между ферроценом и четыреххлористым углеродом, который после поглощения кванта света диссоциирует, генерируя инициатор — радикал $CCl_3^{\cdot}$ [545].

Добавление целлюлозы и хлористой меди в реакционную массу при полимеризации метилметакрилата увеличивает конверсию мономера [538, 547].

Скорость полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила в присутствии системы полиферроценилметилметакрилат—CCl_4 выше, чем при использовании системы ферроцен—CCl_4, вследствие ускоряющего влияния полимерной цепи катализатора [542, 548, 549]; реакция протекает даже в темноте [542, 548]. Каталитическим действием обладают также и другие полимеры ферроцена: поливинилферроцен [543, 550] и полиферроценилметилен [542].

Изучена фотоиндуцированная суспензионная и эмульсионная полимеризация метилметакрилата под действием инициирующей системы ферроцен—CCl_4. При суспензионной полимеризации в воде скорость реакции повышается в присутствии аскорбиновой кислоты, восстанавливающей образующийся ион

ферроцения. Добавление эмульгатора — лаурилсульфата натрия — увеличивает скорость полимеризации, а цетилтриметиламмонийбромид оказывает противоположный эффект [552].

В обзоре [553] приводятся данные по применению системы ферроцен—CCl_4 для инициирования радикальной полимеризации винильных мономеров.

б. Полимеризация ненасыщенных соединений в условиях редокс-катализа

Полимеризация ненасыщенных соединений, катализируемая редокс-системами, значительно ускоряется в присутствии небольших количеств соединений металлов переменной валентности, в том числе соединений железа. Найдено, в частности, что ферроцен промотирует полимеризацию стирола в растворе под действием системы перекись бензоила—бензоин [554] и полимеризацию винилацетата в суспензии (с конверсией до 97%) под действием системы перекись бензоила—формальдегид—сульфоксилат натрия (ронгалит) [555]. Наблюдающийся процесс ускорения полимеризации значительно зависит от концентрации ферроцена в системе. Оптимальное соотношение компонентов в процессе полимеризации стирола составляет 0,013 *ммоля* ферроцена, 0,1 моля стирола и по 0,5 *ммолей* перекиси бензоила и бензоина [556]. Трибензоат железа и ацетилацетонат железа оказывают (в соответствующих концентрациях) аналогичный ускоряющий эффект, и это свидетельствует о том, что природа применяемого органического соединения железа не оказывает существенного влияния на скорость процесса инициирования. Однако ферроцен обладает рядом технологических преимуществ по сравнению с другими соединениями железа.

Механизм процесса ускорения редокс-каталитической полимеризации в присутствии соединений металлов (редокс-катализ металлами) [556] может быть объяснен катализом с переносом заряда соединениями металлов, которые могут существовать в различных степенях валентности. При этом перекись бензоила вначале окисляет ферроцен до иона ферроцения, одновременно образуя перекисные радикалы; далее под действием восстановителя из ферроцений-катиона редуцируется ферроцен. В соответствии с предложенным механизмом один ферроцен не является катализатором полимеризации олефинов [554, 557]. В случае малоактивного стирола влияние ферроцена на полимеризацию под действием перекиси бензоила или азодиизобутиронитрила незначительно [558]. Наблюдаемый некоторый рост начальной скорости полимеризации стирола при 60 °С в присутствии винилферроцена связан с взаимодействием исходных мономеров; сам винилферроцен не увеличивает скорость инициирования [559]. В присутствии азодиизобутиронитрила указанные изменения скорости выражены еще слабее. В то же время ферроцен инициирует полимеризацию более активных мономеров, например метилвинилкетона [560] или метилметакрилата в растворах кетонов [557].

В противоположность предыдущим исследованиям в работе [561] впервые было показано, что полимеризация под действием перекисей может быть инициирована ферроценом и в отсутствие восстановителей. Установлено, что сам ферроцен является восстановителем в реакциях с перекисями ацилов, а в более сложных системах (перекись+галоформ и перекись+галоформ+олефин) образует свободные радикалы [562]. Среди других металлоценов и других соединений железа ферроцен — один из наиболее эффективных катализаторов разложения перекисей, например гидроперекиси кумила [563].

Были изучены полимеризация акрилонитрила и метилметакрилата и сополимеризация полибутадиена со стиролом [556, 564, 565]. Ферроцен оказывает сильное инициирующее действие на процессы полимеризации и сополимеризации: в то время как в присутствии только перекиси бензоила при

комнатной температуре не наблюдается никакой экзотермической реакции в течение нескольких часов, в случае добавления ферроцена выделение тепла начинается через 1—2 часа. Ферроцен как ускоритель полимеризации акрилонитрила значительно превосходит по своей активности обычно используемый для этих же целей инициатор нафтенат кобальта [564]. Оптимальное соотношение перекиси бензоила и ферроцена в этом случае примерно такое же (35 : 1), как и в случае редокс-катализа металлами (перекись бензоила: бензоин : ферроцен=38 : 38 : 1) [556].

Инициирующая активность системы перекись ациллауроила—ферроцен при полимеризации метилметакрилата аналогична активности системы перекись бензоила—диметиланилин [565].

Были изучены также процессы «отверждения» литьевых смол — сополимеризация ненасыщенных полиэфирных и углеводородных смол с мономерами в присутствии системы органическая перекись—ферроцен [556, 561, 566—575].

При повышенных температурах перекись бензоила является достаточно эффективным катализатором отверждения полиэфирных смол (процесс горячего отверждения). Для отверждения ненасыщенных смол при более низких температурах необходимо присутствие инициаторов распада перекисей. В качестве таковых обычно используют соли кобальта для инициирования распада перекиси циклогексанона и амины, в частности диметиланилин, для распада перекиси бензоила [561]. Недостатком этих инициаторов является некоторое снижение их эффективности при понижении температуры, так что холодное отверждение рекомендуется проводить при температурах не ниже 15 °С.

Ценным практическим значением обнаруженного эффекта ускорения полимеризации в присутствии ферроцена является то, что система ферроцен—перекись бензоила во много раз активнее, например, для сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол со стиролом, чем применяемые до сих пор системы инициатор—ускоритель [564, 570, 575]. Это позволяет проводить процесс холодного отверждения полиэфирных и углеводородных смол в некоторых случаях при температуре ниже 0 °С [570, 575].

Каталитическая система ферроцен—перекись бензоила показала хорошие результаты в реакциях отверждения, т. е. сополимеризации при обычных температурах полиэфиров метакриловой [564, 570, 567, 576], адипиновой, фумаровой и фталевой кислот [567, 574, 577] и полибутадиена [564, 566, 568, 569, 578] с различными мономерами (стирол, дивинилбензол, метилметакрилат, диалкилфталат), а также с таким неактивным в отношении сополимеризации с ненасыщенными полиэфирами мономером, как диметилакрилат триэтиленгликоля (в отличие от стирола, совершенно нетоксичного) [574]. В качестве инициатора низкотемпературного отверждения ненасыщенных полиэфиров на основе оксиалкилированных *бис*-фенолов и этилендикарбоновой кислоты в присутствии перекиси бензоила была предложена смешанная система ферроцен—диметиланилин [571].

Производные ферроцена также ускоряют процессы отверждения ненасыщенных соединений. Активность производных ферроцена в реакциях отверждения ненасыщенных полиэфирных смол уменьшается в следующем ряду [556]:

1,1′-диметиленоксиферроцен > ферроцен > винилферроцен > 1,1′-*бис*-(α-оксиэтил)ферроцен > ацетилферроцен > бензоилферроцен > α-оксиэтилферроцен > оксиметилферроцен > N,N-*бис*-(ферроценилметил)анилин > 1,1′-диацетилферроцен > ферроценкарбоновая кислота.

Ферроцендикарбоновая кислота не оказывает никакого активирующего действия на процессы сополимеризации. Весьма активными катализаторами реак-

ции отверждения-сополимеризации являются ацетил- и оксиметилферроцены [564, 576, 579], а также эфиры ферроцендикарбоновой кислоты и непредельные производные ферроцена [580], причем последние позволяют проводить отверждение любых полиэфирных смол без применения повышенных температур.

Показана возможность быстрого отверждения полиэфирных смол при температурах ниже комнатной путем введения в основную цепь полимера соединений ферроцена на стадии образования ненасыщенного полиэфира. Были получены полиэтиленгликольфумараты и -адипинаты в присутствии моно- и дизамещенных ферроценов — кислот и их эфиров, спиртов, алкильных производных [574, 581—587], а также полиэтилентерефталаты в присутствии диацетилферроцена [588, 589], ферроцендикарбоновой кислоты [426, 589] и ее диметилового эфира [425, 589].

В отличие от известных типов ненасыщенных полиэфиров полиэфиры, содержащие ферроценовые ядра, могут быть отверждены при температурах 0 °С и ниже в присутствии различных перекисей, в том числе и жидких (например, перекиси метилэтилкетона, у которой температура инициирования на 20° ниже, чем у перекиси бензоила) [582, 585, 586, 590]. Для сравнения следует отметить, что холодное отверждение азотсодержащих полиэфиров протекает только в присутствии перекиси бензоила [582]. Отверждение ферроценсодержащих полиэфирных смол идет быстро, с экзотермическим эффектом, а полученные продукты обладают высокой теплостойкостью и хорошими физико-механическими показателями [586].

Производные ферроцена применяются при синтезе полиэфиров в каталитических количествах (0,1—0,2 вес.%), что не сказывается на физико-химических свойствах образующихся полимеров. Кислоты и карбинолы ферроценового ряда не являются активными катализаторами процесса полиэтерификации [581], однако алкилферроцены и эфиры ферроцендикарбоновой кислоты в количествах 0,0005—0,005 молей на моль ненасыщенной кислоты оказывают каталитическое действие на полиэтерификацию дикарбоновых кислот с гликолями [426, 584, 585, 589]. При этом, в отличие от ранее применяемых катализаторов (*п*-толуолсульфокислоты и камфоросульфокислоты) [591], производные ферроцена лишены основных недостатков указанных соединений — отсутствуют побочные превращения исходных компонентов и конечных продуктов.

Применение ферроцена и его производных в качестве ускорителей дает возможность отверждать углеводородные смолы, не отличающиеся высокой реакционной способностью, в относительно малые промежутки времени, не прибегая к действию давления и высоких температур. Указанные свойства позволяют рекомендовать ферроценсодержащие ненасыщенные полиэфирные смолы в качестве связующих для получения стеклопластиков, электроизоляционных материалов и пропитанных компаундов [592]. На основе полиэфиров в присутствии инициирующей системы ферроцен—перекись бензоила были разработаны рецептуры клеев, способных быстро отверждаться на поверхности любых материалов [573—576]. Пресс-композиция с хорошей текучестью и стойкая к растрескиванию, полученная на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и винилферроцена, применяется для заполнения отверстий диаметром 1 *мм* в металлических вкладышах [593]. Устойчивая при хранении анаэробная композиция, способная к отверждению на поверхности кадмия, получена на основе олигокарбонатакрилата, ферроцена и перекиси бензоила [594]. Олигоэфиракрилат ТГМ-3, используемый в кожевенно-обувной промышленности, эффективно отверждается под действием облучения в присутствии ферроцена и его производных — винилферроцена и акрилоилферроцена [595].

в. Другие примеры процессов полимеризации, катализируемые производными ферроцена

Хелатные соединения металлов на основе β-дикетонов ферроцена являются инициаторами полимеризации стирола [596, 597]. Наиболее эффективными являются хелаты Fe(III) и Ni(II). Выход полистирола в присутствии хелатов Fe(III) (в количестве 0,5 вес.%) увеличивается в 3,2 раза.

1,1'-*бис*-(α-Оксиэтил)ферроцен и его эпоксипроизводное (1-α-оксиэтил-1'-α-метилметиленглицидиловый эфир ферроцена) были использованы для отверждения новолачных смол [598, 599]. Образующиеся при этом продукты имеют высокую адгезию к стеклу, и термостабильность их несколько выше, чем обычных смол, отвержденных уротропином.

Разработаны композиции на основе эпоксидных смол, обладающие хорошими механическими и электротехническими свойствами [600—604]. В качестве отвердителей в этих композициях были применены ангидриды поликарбоновых кислот, а в качестве ускорителей отверждения — производные ферроцена в сочетании с различными хелатирующими агентами: фенолами [603, 604] и хинонами [600—604]. Отверждение некоторых эпоксидных смол протекает также в отсутствие ангидридов под действием соединений ферроцена и хинонов [605] или перекисей [606]. В качестве производных ферроцена при этом используют алкильные, циклоалкильные, арильные, ацильные, винильные, циано- и нитроферроцены.

Жидкофазная каталитическая полимеризация этилена с образованием линейных α-олефинов протекает под действием четырехкомпонентного катализатора, включающего алкильные производные алюминия, галогениды титана, монохлорированные в ядро алкилциклопентаны и ферроцен [607]. Аналогичная четырехкомпонентная система, включающая органические соединения алюминия, галогензамещенные уксусные кислоты, соединения ванадия и железа (в том числе ферроцен) и поверхностно-активные вещества анионного или неионного типа, является комплексным катализатором сополимеризации сопряженных диенов и сопряженных винильных соединений [608].

Литийорганические производные алкил- и арилферроценов в сочетании с аллилнатрием являются катализаторами полимеризации сопряженных диенов с образованием полимеров с контролируемым молекулярным весом (100 000—500 000), высокой степенью разветвления и хорошими технологическими свойствами [609, 610].

Производные ферроцена вводят в состав композиций на основе акрилатных мономеров, способных полимеризоваться с высокой скоростью в анаэробных условиях, но стабильных при хранении на воздухе, предназначенных для склеивания или герметизации материалов, не пропускающих воздух [611—613].

Ферроцен и его алкильные производные являются также катализаторами следующих процессов: получения пенополиуретанов на основе органополиизоцианатов и гликолей [614] или органических диизоцианатов и полигликолей [615], полимеризации диизоцианатов и отверждения полиуретанов с образованием полимеров пространственного строения, используемых в качестве пленок и покрытий с высоким пределом прочности при растяжении [616, 617] и в качестве специальных добавок при горении ракетных топлив, содержащих полибутадиены с концевыми гидроксильными группами [618], полимеризации и отверждения полиуретановой смолы в твердых ракетных топливах [141], получения полимеров с изоциануратными кольцами в цепи [619], вулканизации серосодержащих резин [620] низкотемпературной вулканизации силиконовых гидрофобизаторов [621], вулканизации полиэтилена под действием гидроперекисей [622] и спонтанной термической полимеризации стирола в массе при 60,5 °С [623], стереорегулярной полимеризации α-олефинов и их сополимеров с другими мономерами в при-

сутствии алюминийорганических соединений [624], синтеза сетчатых полимеров полидеазотированием *бис*-диазосоединений [625].

Однако ферроцен проявляет низкую активность как катализатор полимеризации β-пропиолактона; добавление дициклопентадиенилтитандихлорида увеличивает выход полимера [626]. Ферроценсодержащие полимеры, полученные термической полимеризацией α-хлор-β-формил-*n*-ферроценилстирола и *n*-ферроценилфенилацетилена, являются инициаторами окислительно-восстановительной полимеризации α-хлор-β-формил-*n*-бром- и α-хлор-β-формил-*n*-хлорстирола [627].

III. ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ФУЛЬВЕНОВ И ИЛИДОВ

Значительная устойчивость ферроцена по отношению к высокоэнергетическим излучениям хорошо известна в литературе [442]. В то же время в многочисленных работах было установлено, что некоторые производные ферроцена являются светочувствительными и при УФ-облучении претерпевают фотораспад [628, 629].

Легкоидущий фотолиз растворов производных ферроцена впервые наблюдали на примере иодметилата α-пиридилферроцена [630]:

Fe, N^+, Me $\xrightarrow{h\nu}$ N^+, Me (−) $+ C_5H_6 +$ Fe (неорг.).

В дальнейшем было показано, что эта реакция является общей для азотсодержащих ферроценов, содержащих атом азота в аммонийной форме: аналогично протекает фотолиз замещенных пиридилферроценов [631, 632] и хинолилферроценов [633], N-алкилированных аминоферроценов [634, 635], четвертичных солей аминоферроценов [633, 634]. Производные ферроцена с электроноакцепторными заместителями, например моно- и диацилферроцены, оксим ацетилферроцена, ферроценкарбоновые кислоты и их производные, 1,1′-ферроцендисульфокислота также претерпевают фотораспад в мягких условиях [634, 636—639]. Чрезвычайно легко протекает в кислой среде распад α-ферроценилкарбинолов [640].

Во всех наблюдаемых случаях фотораспада необходимым условием протекания реакции является наличие целого или частичного положительного заряда на атоме, связанном непосредственно с циклопентадиенильным кольцом или отделенным от последнего системой сопряженных связей (винильной или фенильной, например, в катионах 1-ферроценил-2-(α-пиридил)этена или *n*-диметиламинофенилферроцена [635]).

Образование циклопентадиенилидов из ферроцена отмечено также при взаимодействии последнего с галогенирующими агентами (хлором, бромом, N-хлор- и N-бромсукцинимидом) в присутствии пиридина [641]:

Fe $+ Cl_2$ $\xrightarrow{C_5H_5N}$ Cl, Cl, Cl, Cl, (−), N^+

Влияние природы растворителя на квантовый выход продуктов фотолиза производных ферроцена и механизм фотолиза подробно обсуждены в работе [639].

Реакции фотолиза протекают с образованием неорганического железа, циклопентадиена и илида или фульвена с высокими выходами. Поэтому описанный процесс может быть использован для препаративного метода получения замещенных циклопентадиенилидов и фульвенов (последние образуются из ферроценилкарбинолов).

Б. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

При действии на ферроцен щелочных металлов в аминах или жидком аммиаке происходит разрушение молекулы металлоцена до железа и свободного циклопентадиена. Лучшие результаты получены с литием в этиламине: за 4—6 мин. ферроцен разрушается на 73% [642].

$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow{Li + EtNH_2} Fe + C_5H_6.$$

На основе этой реакции был разработан препаративный метод синтеза замещенных циклопентадиенов (в тех случаях, когда заместители устойчивы по отношению к восстановителям). Полученные соединения чаще всего без выделения используются для синтеза труднодоступных циклопентадиенильных производных других металлов. Таким путем впервые был получен 1,1'-*бис*-(N,N-диметиламинометил)ферроцен; выход диамина составил 15% [643, 644]:

$$(C_5H_4CH_2NMe_2)(C_5H_5)Fe \xrightarrow{Li + EtNH_2} [C_5H_4CH_2NMe_2]^- Li^+ \xrightarrow{FeCl_2} (C_5H_4CH_2NMe_2)_2Fe$$

Аналогично были получены 1,1'-*бис*-(метокси)ферроцен [645, 646] и 1,3-*ди*(*трет*-бутил)ферроцен (выход 30%) [647]:

$$[1,3\text{-}(t\text{-}Bu)_2C_5H_3]_2Fe \xrightarrow{Li + EtNH_2} [1,3\text{-}(t\text{-}Bu)_2C_5H_3^-]\,Li^+ \xrightarrow[FeCl_2]{C_5H_5^-} [1,3\text{-}(t\text{-}Bu)_2C_5H_3](C_5H_5)Fe$$

Описан также синтез солей 1,1'-диалкилкобальтоцения [648] и алкильных производных циклопентадиенилталлия [649] из 1,1'-диалкилферроценов.

Изомерный состав алкилциклопентадиенов, образующихся при восстановительном расщеплении 1,1'-диалкилферроценов, изучен в работе [650].

Описан распад молекулы ферроцена до металла под действием калия в жидком аммиаке [651].

Осуществлен синтез циклопентадиенилолефиновых комплексов железа восстановительным расщеплением ферроцена под действием фосфидов металлов MPR_2 в присутствии олефинов [652]:

$$Cp_2Fe + MPR_2 + L \longrightarrow (CpFeL)_nM,$$

где L — это циклоокта-1,5-диен и бутадиен; а M — это Li ($n=1$) и Zn ($n=2$).

При восстановлении моно- и дизамещенных ферроценов на ртутном электроде наблюдается одна или две волны, соответствующие одноэлектродным процессам, причем вторая, необратимая, волна соответствует распаду моле-

кулы ферроцена до соответствующих циклопентадиенил-анионов [653, 654]. Эти реакции могут быть использованы для электросинтеза замещенных циклопентадиенил-анионов и их последующего применения в синтезе циклопентадиенильных соединений других переходных металлов.

В. РЕАКЦИИ ОБМЕНА МЕТАЛЛА И ЛИГАНДОВ В МОЛЕКУЛЕ ФЕРРОЦЕНА

При термическом взаимодействии ферроцена и его производных с хлоридами рутения и осмия (> 200 °С) протекает обмен лиганда с образованием производных рутеноцена [655—659] и осмоцена [657]. Реакция описана и для радиоактивных солей рутения, в результате которой получают соединения меченого рутеноцена [660, 661]:

$$CpFe(C_5H_4R) + {}^{103}RuCl_3 \longrightarrow Cp^{103}Ru(C_5H_4R) + Cp_2^{103}Ru.$$

$$R = COPh,\ COMe,\ COOMe,\ o\text{-}COC_6H_4Cl.$$

Аналогично, используя стероидные производные ферроцена, был осуществлен синтез рутеноцензамещенных стероидов с радиоактивной меткой [661]. Удельная активность стероидных продуктов в результате замены ^{55}Fe на ^{103}Ru повышается в 9—18 раз [659].

В 1963 г. была открыта реакция обмена циклопентадиенильного кольца в молекуле ферроцена и его производных в присутствии хлористого алюминия на нейтральные ароматические молекулы с образованием катиона аренциклопентадиенилжелеза [662, 663]:

$$Cp_2Fe + Arene \xrightarrow{AlCl_3} [(\pi\text{-}Cp)Fe(\pi\text{-}Arene)]^+ AlCl_4^-.$$

При этом замещению подвергается только одно циклопентадиенильное кольцо. Получить диареновые комплексы железа таким путем не удалось. Реакция применима ко многим замещенным ферроценам и к серии ароматических соединений. В реакцию обмена с производными ферроцена вступают производные бензола с различными заместителями и большой круг других аренов, в том числе полиядерных, включая арены с конденсированными ядрами. Применение производных ферроцена для получения аренциклопентадиенильных производных железа описано в обзорах [628, 629, 664, 665].

Замещение только одного кольца циклопентадиена в ферроцене происходит также в результате расщепления связей в ферроцений-катионе β-дикетонами с образованием циклопентадиенильных производных ферроцена с двумя хелатными лигандами [666].

В то же время при нагревании ферроцена с пиразолом и имидазолом происходит замещение обоих циклопентадиенильных колец, приводящее к соединениям железа с гетероциклами типа координационных полимеров [667].

Исследование взаимодействия ферроцена с графитом при давлении 10—60 *кбар* и комнатной температуре показало, что при давлении 60 *кбар* образуются комплексы Fe(0)—графит, в которых железо находится в межслоевых пространствах графита или на поверхности. Получение таких комплексов возможно в результате обмена циклопентадиенильных лигандов в ферроцене на шестичленные циклы графита под действием высоких давлений и сдвиговых деформаций [668].

Г. КАТАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ СОЕДИНЕНИЯМИ ФЕРРОЦЕНА

а. Катализ и ингибирование фотоиндуцированных реакций

Ферроцен является катализатором и одновременно ингибитором многих фотоиндуцированных реакций [669—671]. Краткий обзор по фотохимическим реакциям, протекающим с участием ферроцена, приведен в работе [672].

Ферроцен действует как гаситель возбужденных состояний молекул. В частности, он является гасителем синглетного состояния (т. е. флуоресценции) нафталина [673] (в том числе в сополимерах 2-винилнафталина с винилферроценом [674]) и других ароматических углеводородов [675], флуоресценции или фосфоресценции (в зависимости от условий опыта) диацетила [676, 677], флуоресценции 4-цианостильбенов [678], фосфоресценции трифенилена в полиметилметакрилате при 77 К [679], люминесценции бензола, *трис*-(бипиридил)рутения(II) и ионов уранила [680, 681], гасителем триплетных состояний метиленового голубого [682, 683] и полиароматических систем [684—690]. В этом смысле ферроцен ингибирует дальнейшие химические превращения возбужденных молекул, например фотодимеризацию аценафтилена [687, 690], фотовосстановление флуоренона триэтиламином [685], фотосенсибилизированную *цис*—*транс*-изомеризацию нитростильбенов [691, 692], фотометоксилирование метилового эфира пиридинкарбоновой кислоты [693], фотоизомеризацию (*транс*—*цис* и *цис*—*транс*) 4-цианостильбенов [678] и *экзо*-циклических двойных связей в биладиене и ($Z,Z.E$)-этиобиливердине [694], фотовосстановление бензофенона и поливинилбензофенона [695].

Константа скорости гашения триплетных состояний молекул ферроценом в спирте меняется от $(4{,}6\pm0{,}5)\cdot10^7$ для тетрацена (10 250 $см^{-1}$) до $(6{,}5\pm\pm0{,}5)\cdot10^9$ *л/моль·сек* для трифенилена (23 800 $см^{-1}$). Нижний триплетный уровень ферроцена находится в области $15\,000\pm1000$ $см^{-1}$ [686], а энергия триплетного состояния ферроцена — в интервале 38—41 *ккал/моль* [696]. Триплетные состояния с энергиями менее 14 000 $см^{-1}$ ферроценом практически не тушатся [688]. Достаточно эффективный перенос энергии к ферроцену от сенсибилизаторов с энергией триплетного уровня значительно меньше 38 *ккал/моль* объясняется тем, что процесс переноса энергии сопровождается изменением геометрии триплетного состояния ферроцена.

Образование алкена при фотохимическом циклопревращении 1,2,2*a*,8*b*-тетрагидроциклобута[*a*]нафталинов в соответствующие *цис*- и *транс*-олефины и нафталины протекает со 100%-ной стереоспецифичностью в присутствии ферроцена как тушителя триплетного состояния [697]. С высокой степенью селективности протекает также фотолиз производных сантонина в присутствии ферроцена [698, 699].

В работах [700, 701] рассмотрен механизм дезактивации ферроценом триплетных состояний. Отмечается корреляция между энергией триплетного состояния донора и константой скорости тушения.

В отличие от диенов, скорость гашения которыми падает с уменьшением энергии триплета, ферроцен гасит низкоэнергетические триплеты так же легко, как и высокоэнергетические [684]. Среди изученных в настоящее время соединений металлоорганического ряда ферроцен является одним из самых эффективных гасителей триплетного состояния возбужденных молекул [702].

В то же время отмечено, что если фотохимические превращения протекают через синглетные состояния, то ферроцен не оказывает ингибирующего действия на такие процессы. Так, он не влияет на фотоизомеризацию *син*-пиридилгидразонов в соответствующие *анти*-изомеры [703] и на фотохимический синтез хинолинов, осуществляемый внутримолекулярным циклоприсоединением *о*-винилтиоанилидов [704, 705]. В последнем случае показано, что реакция сопровождается *транс*—*цис*-изомеризацией вокруг двойной связи исходного винилтиоанилида. Ферроцен является гасителем этой фотоизомеризации, которая осуществляется в основном из триплетного состояния, в то время как циклизация до хинолинов — из синглетного состояния [705].

Однако ферроцен может быть не только гасителем, но и сенсибилизатором фотохимических реакций, для которых доказано, что они протекают через триплетное состояние. В частности, ферроцен катализирует фотохимическую изомеризацию пиперилена в фотостационарную смесь *цис*- и *транс*-пипери-

лена и димеризацию изопрена и пиперилена [706, 707], фотохимические реакции окисления, изомеризации и олигомеризации этилена, пропилена [708], бутена [709, 710] и 1,2-дихлорэтилена [710], фотоалкоксикарбонилирование азулена [711] и полимеризацию акрилонитрила [532] и эпихлоргидрина [712].

Изучено фотоинициированное восстановление натриевой соли 2-окси-1,1-азонафталин-4-сульфокислоты (прочного красного А) L-аскорбиновой кислотой, сенсибилизированное сополимерами винилферроцена с малеиновым ангидридом и стиролом, гомополимером 1-ферроценилэтилметакрилата и его сополимерами со стиролом и метилметакрилатом, а также мономерными соединениями ферроцена — 1-ферроценилацетатом и *бис*-(1-ферроценил)-глутаратом [713, 714]. Скорость восстановления красителя в присутствии ферроценсодержащих полимеров возрастает в 10 раз по сравнению с восстановлением в присутствии только аскорбиновой кислоты. Сенсибилизация сопровождается дезактивацией возбужденных состояний ферроценовыми группами, при этом величина квантового выхода значительно меняется в зависимости от типа полимера и исходного мономерного соединения ферроцена.

Роль ферроцена в этих процессах достаточно сложна, так как в бензоле он действует как высокоэнергетический сенсибилизатор изомеризации пиперилена [706], а в 1,2-диметилциклогексане — как низкоэнергетический [709].

Ферроцен способен также катализировать *цис—транс*-изомеризацию простых олефинов в том случае, когда ферроценовое ядро входит в состав молекулы, подвергающейся превращению: устойчивым продуктом фотохимической реакции 1-ферроценил-2-фенилэтилена является *транс*-изомер [670]. Механизм каталитического действия заключается в образовании комплекса между катализатором и олефином, который при облучении переходит в возбужденное состояние, диссоциирующее с образованием олефина в триплетном состоянии. Таким образом, роль ферроцена сводится к генерированию триплетного состояния реагирующих молекул:

$$\text{Ф} + \text{Д} \rightleftarrows \text{Ф} \cdot \text{Д},$$

$$\text{Ф} \cdot \text{Д} \xrightarrow{h\nu} (\text{ФД})^{S_n},$$

$$(\text{ФД})^{S_n} \longrightarrow \text{Ф}^{T_1} + \text{Д}^{T_1},$$

$$\text{Ф}^{T_1} \longrightarrow \text{Ф}^{S_0},$$

$$\text{Д}^{T_1} \longrightarrow \text{изомеризация или димеризация},$$

где Ф — это ферроценил; Д — диен; S_n — синглетное возбужденное состояние; S_0 — синглетное основное состояние; T_1 — первое триплетное состояние.

Двойственное поведение ферроцена (как сенсибилизатора и как гасителя) в фотохимических реакциях объясняют участием различных электронов его молекулы в различных процессах. Когда ферроцен действует как сенсибилизатор триплетного состояния, в процессе участвуют π-электроны лиганда или электроны, участвующие в образовании связи металл—лиганд. В тех случаях, когда ферроцен является гасителем возбужденных состояний молекулы, в процесс вовлекаются электроны атомных орбит металла, не участвующие в образовании связи [669].

б. Дегидратация и дегидрирование спиртов

Катализаторами дегидратации и дегидрирования спиртов являются полимеры на основе ферроцена, полученные конденсацией ферроцена с фталевым ангидридом, ацетальдегидом и метилэтилкетоном в присутствии хлористого цинка, промотированного соляной кислотой, а также ацилированные полиметиленферроценилены [287, 295, 305, 715—721].

Известно, что в роли катализаторов этих процессов могут выступать полимеры с системой сопряженных связей — органические полупроводники Полимеры-изоляторы, как правило, каталитической активностью не обладают. В случае полимеров на основе ферроцена каталитические свойства обнаружены как для систем с сопряженными связями, так и для полиферроцениленметиленовых структур. При этом даже в отсутствие сопряженных связей каталитическая активность ферроценовых полимеров достаточно высока по сравнению с инертной насадкой. Конверсия диметилвинилкарбинола на полиферроценилметилене при 130 °С составляет 7,2—5,6%, при 300 °С — 21,7—41,5% [718].

Ацилирование повышает каталитическую активность полимера. Наибольшая конверсия изопропилового спирта (56% при 400 °С) достигнута на ацетилированном полиметиленферроцене, наилучшая селективность (96% пропилена при 400 °С) — на бензоилированном полиметиленферроцене. Для *трет*-бутилового спирта конверсия на бензоилированном полиметиленферроцене при 400 °С составляет 76%, селективность достигает 99% [719].

Сопряженные полимеры более активны как катализаторы реакции дегидратации и дегидрирования, чем полимеры-изоляторы. Конверсия изопропилового спирта при 400 °С на полимерах — продуктах конденсации ферроцена с фталевым ангидридом — составляет 92,5%, конверсия *трет*-бутилового спирта — 89% [715]. Отмечена высокая устойчивость катализатора в процессе дегидратации — ацилированные полиферроценилены способны работать в течение нескольких суток без изменения своей каталитической активности.

Каталитические свойства полимеров на основе ферроцена, не обладающих системой сопряженных связей, обусловлены, вероятно, возможностью обратимого протекания окислительно-восстановительных реакций в системе по атому железа. По данным гамма-резонансной спектроскопии в полимерах, прогретых до температуры катализа, концентрация ферроцения выше, чем после катализа (соответственно 20 и 5%) [719].

Каталитическую активность в реакциях дегидратации диметилвинилкарбинола проявляют также пирополимеры на основе β-ферроценилхлоракролеина [295].

в. Асимметрический синтез, катализируемый комплексами ферроценилфосфинов

В настоящее время наблюдается значительный интерес к асимметрическому синтезу, катализируемому комплексами переходных металлов с хиральными лигандами, поскольку метод позволяет, исходя из прохиральных органических субстратов и используя хиральность лиганда в катализаторе проводить синтезы новых соединений с высокой степенью стереоспецифичности. Известно, что многие фосфиновые комплексы родия являются катализаторами асимметрического гидрирования прохиральных карбонильных соединений, а комплексы никеля — катализатором кросс-сочетания с образованием оптически активных углеводородов. Однако эти катализаторы по своей способности к наведению асимметрии часто бывают недостаточно удовлетворительны, чтобы асимметрический синтез имел практическую пользу. Одна из проблем в этой области — синтез хиральных лигандов, способных к достаточно эффективному наведению асимметрической индукции.

Хиральные ферроценилфосфины представляют с этой точки зрения несомненный практический интерес, так как содержат одновременно и планарный, и центральный элементы хиральности. Кроме того, в молекулы хиральных ферроценилфосфинов (в положение 2 к фосфиновому заместителю в циклопентадиенильном кольце) можно ввести функциональные группы, такие, как аминная, окси- или алкоксигруппы, которые способны к координации с функциональными группами субстрата, что значительно повышает стереоспецифичность.

Исходным соединением для синтеза ферроценилфосфиновых лигандов является хиральный α-диметиламиноэтилферроцен, синтез которого и реакции, приводящие к различным аминоалкилферроценилфосфинам и другим ферроценилфосфиновым лигандам, описаны выше (см. гл. 12, раздел III.Б) и в работе [722]. Особенности химии ферроцена позволяют, исходя из α-диметиламиноэтилферроцена, получать как моно-, так и дифосфины, которые могут быть моно- и бидентатными лигандами.

Ниже перечислены реакции, выполненные в условиях асимметрического катализа ферроценилфосфиновыми комплексами переходных металлов:

1) Гидрирование олефинов комплексами родия [723—725]. Оптический выход при гидрировании ациламинокоричной кислоты в присутствии катионного комплекса родия с норборнадиеном и 1-(α-диметиламиноэтил)-2-дифенилфосфиноферроценом достигает 80%, химический выход — 90% [725].

2) Гидрирование кетонов комплексами родия [726, 727]. Наибольший оптический выход при гидрировании пировиноградной кислоты получен с комплексом $[Rh(ЦОД)L]^+ClO_4^-$ (ЦОД — это циклоокта-1,5-диен, а L — это (*R*)-α-[(*S*)-1,2′-*бис*-(дифенилфосфино)ферроценил]этанол [726]). Его высокая способность облегчать асимметрическое гидрирование обусловлена возможностью образования водородной связи между карбонильной группой субстрата и гидроксильной группой ферроценового лиганда, что может увеличивать конформационную жесткость в диастереомерном переходном состоянии. Замена этого ферроценового лиганда его аналогами (с ацетокси- или диметиламино-заместителем), у которых отсутствуют гидроксильные группы, резко снижает оптический выход продуктов гидрирования.

3) Гидросилилирование кетонов комплексами родия [728] и олефинов комплексами палладия [729]. На основе гидросилилирования олефинов предложен новый метод каталитического асимметрического синтеза спиртов и бромидов в три стадии. На первой стадии осуществляется асимметрическое гидросилилирование прохирального олефина в присутствии хирального катализатора; на второй — превращение образующегося хлорсилана в силикат. Третья стадия заключается в стереоспецифическом расщеплении связи C—Si в силикате и получении оптически активного спирта или бромида.

4) Изомеризация аллиламинов до енаминов комплексами кобальта [730].

5) Гидроформилирование олефинов [731—734] и аллилового спирта [735] гидридкарбонильными комплексами родия.

6) Кросс-сочетание алкильных, арильных и алкенильных реактивов Гриньяра с арил- и алкенилгалогенидами [736—741], спиртами [742], силильными эфирами енолов и аллилового спирта [743, 744], катализируемое комплексами никеля и палладия. В присутствии ферроценилфосфиновых комплексов никеля, содержащих одновременно хиральные элементы (центральный и планарный) и аминогруппу [лиганды 1-(α-диметиламиноэтил)- и 1-диметиламинометил-2-дифенилфосфиноферроцен], оптическая чистота 3-фенилбут-1-ена, образующегося при сочетании α-фенилэтилмагнийхлорида с винилбромидом, составляет 52—63%. При использовании лиганда 1-этил-2-дифенилфосфиноферроцена оптическая чистота снижается до 4% [736].

г. Другие реакции, катализируемые соединениями ферроцена

В разделе II.В.а данной главы рассмотрен катализ процессов полимеризации под действием системы ферроцен—органический галогенид. Указанная система является эффективным катализатором и других процессов.

Реакция между алкилизоцианатами и спиртами в среде CCl_4 существенно ускоряется при освещении. В темноте при 50 °С константа скорости реакции циклогексилизоцианата с бутанолом равна $4{,}7 \cdot 10^{-5}$. При освещении происходит увеличение скорости в 125 раз. Еще больше (примерно в 150 раз) повышается скорость в присутствии 3,4% ферроцена, а в присутствии 0,033% ферроцена при освещении — примерно в 1700 раз [745, 746]. Ана-

логичное действие оказывают и производные ферроцена [746]. Описано также взаимодействие *трет*-бутилизоцианата с метанолом, которое протекает в таких же условиях [747]. Темновая реакция, в отличие от реакции циклогексилизоцианата с бутанолом, отсутствует. Обнаружено, что $FeCl_3$ активирует реакцию, которая в этом случае протекает по ионному механизму и инициатором является Fe(3+), расход которого компенсируется за счет окисления Fe(2+) катионом ферроцения.

При облучении спиртовых растворов галогенсодержащих органических соединений, для которых сродство к электрону не меньше, чем для CCl_4, в присутствии ферроцена и/или хлористого железа протекает реакция переноса водорода — дегалогенирования [748].

Разработан способ региоселективного хлорирования толуола с преимущественным образованием в зависимости от условий, монохлортолуола (⩾45%) [749], 2,5-дихлортолуола (⩾55%) [750] или 3,4-дихлортолуола (⩾35%) [751]. Лучшим катализатором процесса является ферроцен в присутствии серосодержащих соединений.

При повышенных температуре и давлении ферроцен служит катализатором получения формамидов из первичных или вторичных аминов и окиси углерода [752] и получения пирокатехина и гидрохинона гидроксилированием фенола перекисью водорода в воде [753]; производные ферроцена (диацетил-, дибензоил-, дибутилферроцены и ферроцендикарбоновая кислота) также могут быть использованы в качестве катализаторов последнего процесса [754—756].

Дефторирование перфторалкиламинов до фториминов и азометинов протекает под действием циклопентадиенильных соединений марганца, рутения, никеля, титана и железа [757, 758]; при применении ферроцена выход перфторимина масляного альдегида составляет 82%:

$$C_3F_7CF_2NF_2 \longrightarrow C_3F_7CF{=}NF.$$

Ферроценилкарбеновые комплексы марганца и хрома(III и IV) являются катализаторами гидрирования амидов и нитрилов в амины; гидрирование олефинов в этих условиях не происходит [759].

$(C_5H_5)Fe(C_5H_4)$—C(OR)—$Cr(CO)_6$ III

$(C_5H_5)Fe(C_5H_4)$—C(NMe_2)—$Mn(CO)_2(C_5H_4Me)$ IV

Некоторые еноны восстанавливаются с высокими выходами до соответствующих насыщенных кетонов при действии ферроцена в присутствии соляной кислоты или хлористого алюминия [760]. Бензохиноны в этих условиях превращаются в гидрохиноны [761].

$$RCOCH{=}CHCOR' \xrightarrow[(C_5H_5)_2Fe]{HCl} RCOCH_2CH_2COR'.$$

Ферроцен действует как восстанавливающий агент при взаимодействии с комплексами четырехвалентной платины *trans*-PtL_2X_4 (L — это фосфины, арсины и пиперидин) [762] и с бензолмеркурацетатом [763]. В обоих случаях наблюдается образование иона ферроцения.

В кислой среде ферроцен проявляет окислительные свойства. Под действием каталитических количеств ферроцена (10^{-3} *M*) протекает окисление 2-оксибутанола-2 (ацетоина) и 3-оксибутанона-2 в водно-этанольном растворе хлорной кислоты [763—766], а также окисление гидридо-*тетракис*-(диэтоксифенилфосфин)кобальта(II) до катионных комплексов гидридокобальта(III) [767].

Редокс-система на основе ферроцена является эффективным катализатором разрыва дисульфидного мостика в органических дисульфидах [768].

Ферроцен и его производные используются в качестве катализаторов при окислении кислородом циклоалканов до гидроперекисей [769] и изомасляного альдегида до изомасляной кислоты [770].

В среде кислотных растворителей производные ферроцена значительно замедляют окисление кумола, причем ингибирующее действие заместителей в молекуле ферроцена увеличивается в ряду: $Me < Et < H < CHO < COMe < COCH{=}CH_2$ [771]; в инертных растворителях, например в хлорбензоле, ферроцен не оказывает влияния на процесс поглощения кислорода кумолом.

Ион ферроцения является окислителем в хемилюминесцентных реакциях люминола в смесях органический растворитель—вода. Интенсивность свечения и время его нарастания при использовании иона ферроцения несколько выше, чем при окислении ионами $Fe(CN)_6^{3-}$ [772].

Ферроцен наряду с другими органическими соединениями железа и карбонилами железа является катализатором взаимодействия металлилхлорида с четыреххлористым углеродом [773].

Ферроцен входит в состав комплексного катализатора реакции образования алкенолов из олефинов и параформа [774].

Расплавленные галогениды цинка, содержащие диспергированные пентакарбонилжелезо, ферроцен и марганец, являются катализаторами метанирования, устойчивыми к влиянию соединений серы [775].

Нитевидные кристаллы карбида кремния получают парофазным каталитическим взаимодействием при 1000 °С галогенсиланов с углеводородами (в основном метаном); катализаторами реакции являются ферроцен и другие соединения железа [776].

Комплекс 1,1′-*бис*-(диметилфосфино)ферроцена с хлористым никелем катализирует гидросилилирование олефинов и ацетиленов [777—779]. При этом ряд олефинов дают нормальные продукты гидросилилирования: акрилонитрил, метилакрилат, винилацетат, 1,4-циклогексадиен, изопрен, 1,3-циклооктадиен. В некоторых случаях происходит конверсия H/Cl с образованием двух возможных продуктов:

$$C_nH_{2n} + MeSiCl_2H \longrightarrow C_nH_{2n+1}SiMeClH + C_nH_{2n+1}SiMeCl_2.$$

Конверсия H/Cl наблюдается для следующих олефинов: 1- и 2-олефинов, стирола, циклогексена, 1,5-циклооктадиена. Катализатором гидросилилирования является также фосфиновый комплекс ферроцена с платиной. Палладиевый комплекс оказывает очень слабое каталитическое действие.

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРОЦЕНА В ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ФЕРРОЦЕН—КАТИОН ФЕРРОЦЕНИЯ

Ранее (см. гл. 4) при описании электрохимических свойств ферроцена и его соединений была отмечена легкость окисления ферроцена до катиона ферроцения:

$$Cp_2Fe \overset{-\bar{e}}{\rightleftarrows} Cp_2Fe^+.$$

Система ферроцен—катион ферроцения является одной из наиболее высокообратимых среди других окислительно-восстановительных систем. Электронный обмен между обеими формами протекает с очень высокой скоростью и носит внешнесферный характер [780]. Электрохимическое окисление ферроцена в настоящее время широко изучено; определены потенциалы окислительно-восстановительной системы ферроцен—катион ферроцения ($Ф/Ф^+$) в различных органических и водно-органических средах: в тетрагид-

рофуране, диметоксиэтане [781], пиридине [782], ацетонитриле, спиртах и их водных растворах [783—785], ацетоне, бензонитриле, нитробензоле нитрометане, бензоилфториде, пропандиол-1,2-карбонате, диметилсульфоксиде, диметилформамиде [784], формамиде [783], N,N,N′,N′-тетраметилдиамиде фосфорной кислоты [786], уксусной [785, 787], муравьиной [785, 788] и трифторуксусной [789] кислотах, в водных растворах уксусной, моно- и трихлоруксусных [790, 791] кислот и в смесях вода—муравьиная кислота—уксусная кислота [791], уксусная кислота—хлорная кислота [792], в водных растворах хлорной кислоты в присутствии метилового спирта, этилового спирта, ацетона, ацетонитрила [793], в водно-этанольных растворах хлорной, щавелевой, соляной и фосфорной кислот [794], в водно-метанольных растворах серной кислоты [795], в водных растворах соляной и серной кислот в присутствии уксусной кислоты, ацетонитрила, ацетона, спиртов, диметилформамида, диметилсульфоксида [796, 797], а также в смешанных органических растворителях [798].

На основании изучения потенциалов было высказано предположение о том, что свободная энтальпия сольватации ферроцена и его катиона одинакова в различных растворителях и, следовательно, потенциалы системы не зависят от свойств растворителя, а наблюдаемая разница в величинах потенциалов окисления в различных растворителях находится в пределах ошибок опыта [783]. Исходя из этого, система $Ф/Ф^+$ была предложена в качестве стандартной для отнесения к ней потенциалов, измеренных в различных средах [784, 799—801].

Позднее было установлено [802—804], что как стандартная система сравнения пара $Ф/Ф^+$ имеет ряд ограничений в водных и водно-органических средах вследствие специфического взаимодействия катиона ферроцения с растворителем. На основании анализа систематических экспериментальных данных о формальных окислительно-восстановительных потенциалах в различных средах как пары $Ф/Ф^+$, так и пар $(C_5H_5)Fe(C_5H_4R)/(C_5H_5)Fe^+(C_5H_4R)$ было показано, что предположение о постоянстве соотношения нулевых коэффициентов активности обоих компонентов пар в сильно ионизированных средах является грубым приближением [805].

Область термодинамической устойчивости окислительно-восстановительной пары $Ф/Ф^+$ ограничена интервалом pH от —10 до 10. В очень кислых растворах ферроцен может окисляться протоном или образовывать переходное состояние — протонированный ферроцен [794, 806, 807], а в щелочных растворах нестабилен катион ферроцения. Последний нестабилен также в ряде органических растворителей, и при потенциометрических измерениях не всегда возможно получение удовлетворительных результатов (отмечена повышенная стабильность катиона ферроцения, образующегося при электрохимическом окислении в среде сульфолана [808]). Следовательно, пара $Ф/Ф^+$ как стандартная система не является безупречной и ее использование возможно в относительно одинаковых органических растворителях главным образом при полярографическом и вольтамперометрическом измерениях.

Процесс анодного окисления ферроцена до ферроцения был выбран в качестве модельного для изучения свойств электродов различных типов в водных и неводных средах: при изучении вращающегося платинового электрода, покрытого полимерной пленкой [809], при исследовании поверхностных явлений и общих электрохимических свойств индикаторных электродов из стекловидного углерода и пиролитического графита [810] и электродов с покрытием из окиси рутения для работы в неводных растворителях [811], при изучении капельного электрода для электрохимических реакций с участием плохо растворимых в воде веществ с использованием трехфазной системы водный раствор—неводный раствор—электрод [812], а также при изучении полупроводниковых электродов.

Были проведены количественные исследования закрепления уровня Ферми на границе раздела полупроводник—электролит (кремниевый элек-

трод n-типа—раствор ферроцена в ацетонитриле) [813]. Описаны фотоэлектроэлементы, которые состоят из фотоанода n-типа (Si [814], MoS_2 [815] и GaAs [816]) и раствора электролита, содержащего ферроцен и его производные. Отмечено повышение фототока на кремниевом электроде в присутствии пары $Ф/Ф^+$ [814]. Коэффициент полезного действия таких фотоэлементов различен: от 0,5% для MoS_2 [815] до 14% для GaAs [816].

Изучен светоуправляемый перенос электрона через искусственные мембраны с использованием бутилферроцена в качестве переносчика [817]. В обзоре [818] окислительно-восстановительные свойства производных ферроцена как электролитов рассматриваются с точки зрения их использования в фотоэлектрохимических элементах.

Ферроцен используется как внутренний стандарт при измерениях электрохимических характеристик металлоорганических соединений в неводных растворителях [819]. С помощью ферроцена были определены реальные окислительно-восстановительные потенциалы ряда ионов металлов [820], вычислены растворимость ферроцена [799] и его производных [821] в воде и стандартные свободные энергии их растворения [821]. Вольтамперометрические измерения предложено применять для определения молекулярной массы электроактивных полимерных цепей, в частности поливинилферроцена [822, 823].

При исследовании электрохимии солюбилизированного неионным детергентом ферроцена показано, что мицеллы ферроцена могут быть использованы для редокс-титрования цитохрома С и оксидазы цитохрома С. Кроме того, система $Ф/Ф^+$ активна как медиатор при переносе электрона между электродом и гемпротеинами [824, 825].

Б. ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ФЕРРОЦЕНА

Высокая скорость обмена электрона между окисленной и восстановленной формами системы $Ф/Ф^+$, практическая нерастворимость ферроцена и его производных в воде и прямая корреляционная зависимость потенциала восстановления от электронных свойств заместителя в ферроцене были использованы при создании электродов, обратимых к катиону ферроцения и его производным. В работе [361] описаны общие принципы создания таких электродов и некоторые направления их использования.

В зависимости от агрегатного состояния соединений ферроцена изготавливаются намазные электроды (для кристаллических производных) и эмульсионные (для жидких алкилферроценов). Намазные электроды изготавливают либо механическим нанесением тонкого слоя (0,1 *мм*) мелкодисперсного ферроцена на гладкую платиновую фольгу [826], либо медленным нанесением концентрированных растворов ферроцена в органическом растворителе на платиновую фольгу [827]. В последнем случае получают более однородное и равномерное покрытие с прочным удерживанием нанесенного вещества, и электроды характеризуются максимальным концентрационным интервалом электродной функции. Аналогичные электроды получены и для моноядерных производных ферроцена [828]. В случае жидких алкилферроценов устойчивое и воспроизводимое значение потенциала на Pt было получено путем эмульгирования в исследуемых растворах соответствующих алкилферроценов [829]. Описан также суспензионный ферроценовый электрод [830], который представляет суспензию порошка углеситалла или графита в насыщенных этанольных растворах ферроцена с добавлением буферной смеси.

Электроды, обратимые к катиону ферроцения, находят широкое применение при исследовании различных физико-химических процессов. Прежде всего, такие электроды были использованы для определения характеристик взаимодействия ферроцена и ферроцения в растворах, а именно теплот и энтропий гидратации катиона ферроцения [831, 832], констант ассоциации

катиона ферроцения с рядом анионов [831, 833, 834], термодинамической устойчивости пары Ф/Ф$^+$ и свободной энергии взаимодействия обоих соединений с водой [369], а также для исследования кинетики реакции гидролитического разложения катиона ферроцения [835] и производных катиона ферроцения [829].

Большие успехи в использовании ферроценового электрода как электрода сравнения были достигнуты при определении функций кислотности (функций активности протона) для водно-органических растворов кислот [361]. Исследование целого ряда окислительно-восстановительных систем показало, что система Ф/Ф$^+$ является наиболее подходящей для выполнения таких определений, так как лучше других удовлетворяет положению о независимости величины потенциала от свойств растворителя [783].

Определение функции кислотности Гаммета H_0 для водных растворов карбоновых кислот по мере увеличения концентрации кислоты затрудняется вследствие специфического взаимодействия индикатора с молекулами органических кислот. Функция кислотности Плескова $R_п$, определенная для водных растворов карбоновых кислот при помощи индикаторной системы Ф/Ф$^+$, свидетельствует о значительно более кислой природе среды по сравнению с функцией кислотности Гаммета H_0 [788, 790, 791]. Поскольку ферроцен и катион ферроцения обладают по сравнению с другими кислотно-основными индикаторами значительно меньшими кислотно-основными свойствами и не образуют молекулярных комплексов, можно считать, что применение этой системы в качестве индикаторной для определения кислотности водных растворов карбоновых кислот позволяет определить более реальную активность протона, чем с помощью функции кислотности H_0.

Активность иона водорода для сильнокислых сред (функция кислотности H_{GF}) определена для водных растворов серной, хлорной, фосфорной, фторсодержащих и сульфокислот [806, 836—839], а также для водных растворов серной кислоты в некоторых органических растворителях [806]. В связи с тем что в очень кислых растворах происходит протонирование ферроцена, полярографическое определение функции кислотности H_{GF} с помощью электрода, обратимого к ферроцению, применимо только для растворов, менее кислых, чем 70%-ная серная кислота [806]. В работах [838, 840—845] определена функция кислотности минеральных кислот в водно-органических средах, в том числе в безводной уксусной кислоте [787].

С использованием в качестве эталона редокс-пары Ф/Ф$^+$ вычислено сродство к протону следующих водно-органических сред: водных растворов спиртов [843, 846—848], гликолей [843, 849], кетонов [846, 848] и ацетонитрила [846].

Электрод Ф/Ф$^+$ был использован для анодного окисления 4-фенил-2-бензилиден-1,3-дитиола [850]. Суспензионный ферроценовый электрод был использован в установке УАТ-3-ЦНИИЧМ для амперометрического титрования ряда элементов по току восстановления их ионов [830, 851].

На основе солей ферроцения были созданы пастовые электроды, обратимые к слабогидратированным анионам — перхлоратный [852] и борфторидный [853] электроды. Они состоят из проводящей ток платиновой пластины, на поверхность которой наносится паста, содержащая нерастворимые перхлорат или борфторид алкилферроцения, алкилферроцен и неполярный разбавитель. Последний необходим для достаточной растворимости соли ферроцения в жидкой части пасты, что обеспечивает заметную электропроводность. Изучение характеристик пастовых электродов показало, что между растворенными соединениями и электродом протекают реакции с переносом заряда [854]. Такие электроды могут быть использованы для количественного и качественного анализа твердых тел, например минералов [855].

В. ЖИДКИЕ РЕДОКСИТЫ

По мере увеличения числа атомов углерода в алкильных заместителях и числа самих заместителей в алкилферроценах их растворимость в воде резко понижается, и при использовании в качестве растворителей высших спиртов, нитробензола и трибутилфосфата окисленная и восстановленная формы практически полностью находятся в органической фазе при широком изменении состава сосуществующего водного раствора [361]. Растворы алкилпроизводных ферроцена в указанных растворителях являются жидкими редокситами в восстановленной форме [856—858]. Окисленная форма получается при действии растворов окислителей $K_2Cr_2O_7$, $FeClO_4$ или перхлоратов ферроцения. Максимальная величина окислительно-восстановительной емкости электроноионообменных материалов определяется растворимостью солей производных ферроцения в органической фазе; для системы на основе монооктилферроцена и октилового спирта емкость составляет примерно 1 *мг-экв/г*.

Г. ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Одним из новых направлений в изучении электродных реакций высокомолекулярных соединений является химическая модификация электродов посредством прочной фиксации полимеров на их поверхности. Использование для этих целей соединений ферроцена позволяет существенно изменять электрохимические свойства электродов и расширять области их использования. В работах [859—861] обобщены некоторые результаты исследований в этой области. Описана модификация соединениями ферроцена поверхности электродов из благородных металлов, их окислов, углерода, а также многочисленных полупроводниковых электродов *n*-типа.

Для изучения модифицированных поверхностей применяют различные методы. Особенно разнообразны они для платиновых электродов. Простейший из них состоит в хемосорбировании ферроцена из раствора на электрод. Кинетические характеристики переноса заряда между платиновым электродом и ферроценом, находящимся в растворе и в хемосорбированном состоянии, близки [862]. Электроды, модифицированные азометиновыми ферроценсодержащими фрагментами, получаются в результате конденсации ферроценилальдегида с аминогруппами полимерных пленок триамина, закрепленных на поверхности платинового электрода электрохимическим окислением мономера. Пленки прочно прикреплены к металлу и имеют стабильную электрохимическую активность [863].

Изучены платиновые электроды, ковалентно-связанные с ферроценкарбоновыми кислотами. Синтез таких электродов заключается в последовательной обработке электрохимически окисленной поверхности платинового электрода сначала 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисиланом, а затем карбоновыми кислотами ферроцена, которые реагируют с аминогруппами силана.

Наибольшей химической и электрохимической стабильностью обладает иммобилизованный 4-ферроценилфенилацетамид. Такие электроды достаточно стабильны при контакте с водой, но при циклических изменениях их покрытия разрушаются на 90% после 2000 циклов [864].

Пленки поливинилферроцена и поливинилферроценилакрилонитрила на Pt-электроде получены хемосорбированием из растворов полимеров [865], электроосаждением [866], а также полимеризацией в высокочастотной аргоновой плазме [867, 868]. Пленки, полученные в плазме, содержат некоторое количество кислорода.

Для получения пленок на электродах из стекловидного или пиролитического графита используют полимеризацию винилферроцена в высокочастот-

ной плазме [867, 869, 870]; толщина пленки поливинилферроцена составляет при этом несколько десятков нонаметров. Тончайшие пленки способны к неограниченному переносу электрохимического заряда, а для более толстых пленок он ограничен диффузией [867]. Полученные таким путем электроды используются для электрокаталитического окисления аскорбиновой кислоты ферроценовыми фрагментами полимера [869], а также для фотокаталитического восстановления хлороформа и четыреххлористого углерода [870]; освещение графитового электрода без модифицирующего покрытия не вызывает восстановления $CHCl_3$ и CCl_4.

Описана также модификация угольного электрода путем нитрования его поверхности с последующим восстановлением нитрогрупп до аминных, которые затем взаимодействуют с карбоксильными группами соединений ферроцена. Однако обработанные таким способом электроды оказались неактивны по отношению к процессу электровосстановления кислорода [871].

Угольные и платиновые электроды, модифицированные полимерами ферроцена, могут найти применение при преобразовании световой энергии в электрический ток, аккумулировании химической энергии, изучении электрокаталитических свойств, при получении электродов с хиральными покрытиями, для защиты полупроводниковых электродов, для прикрепления тонких слоев красителей при фотохимических и фотоэлектрохимических исследованиях [865].

Широко исследована модификация полупроводниковых электродов *n*-типа кремнийорганическими производными ферроцена. Модификация может быть осуществлена либо адсорбцией соединений ферроценов на поверхности Si- и Ge-электродов (методом скола) в растворе этанола [872], либо в результате химической реакции, приводящей к образованию ковалентных связей между кремнийферроценами и поверхностью электродов. В последнем случае использовали гидролитически неустойчивые трихлорсилилферроцен [873, 874] и (1,1′-ферроцендиил)дихлорсилан [873—881], 1,1′-*бис*-(триэтоксисилил)ферроцен [874], (1,1′-ферроцендиил)диметилсилан [879, 881] и (1,1′-ферроцендиил)дифенилсилан [879]. Таким путем были получены модифицированные электроды на основе кремния [874, 875, 880, 881], германия [873], золота и платины [874, 877], арсенида галлия [878]. Кроме того, описана химическая модификация поверхности электродов из SnO_2 на стеклянной подложке хромовыми комплексами ферроценкарбоновых кислот [882].

Изучение электрохимических характеристик таких электродов свидетельствует о стабильности химических связей между поверхностью электрода и соединениями ферроцена [873, 875]. Модифицированные Si-электроды *n*-типа обнаруживают такие же фотоэлектрохимические характеристики, что и электроды в растворах, содержащих электрохимически активную пару $Ф/Ф^+$, — хороший анодный ток при освещении и хороший катодный ток в темноте [873, 875].

Соединения ферроцена на поверхности электродов создают изоляционный слой из окиси кремния и предупреждают дальнейшую анодную коррозию, что может явиться удобным методом стабилизации фотоячеек полупроводник/жидкость [875, 880]. Рассматривается возможность использования таких систем для создания полупроводниковых фотоэлектродов нового типа и превращения световой энергии в электрическую [873, 875, 878], для фотоиндуцированного промежуточного переноса электрона [875].

Электроды на основе кремния применяли для изучения окисления ионов J^-, $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Ru(NH_3)_6^{2+}$ [880]. Подобные фотоэлектроды отличаются стабильностью, хорошим воспроизведением циклических волн, достаточно большим временем службы. Так, на модифицированном Si-электроде число циклов превращений $Ф/Ф^+$ превышает 10^5 и фототок постоянен (в пределах 10%) в течение 5 час., в то время как при использовании электродов из чистого кремния фототок уменьшается на 90% через 5 мин. [880].

Модифицированные электроды из арсенида галлия имеют большее время службы (несколько тысяч циклов), чем те же немодифицированные электроды, погруженные в раствор ферроцена. Однако мощностный параметр (емкость) такого электрода остается низким: коэффициент полезного действия преобразования света арсенидом галлия составляет 5% для электрода с закрепленным слоем ферроцена и 3% для электрода, погруженного в раствор ферроцена [878]. Коэффициент полезного действия кремниевого электрода не превышает 1%, и, хотя при переходе от полированной поверхности кремния к текстурированной фотоактивность повышается на 20%, общая эффективность таких электродов остается низкой [881].

Меньшей стабильностью отличаются модифицированные электроды из SnO_2 — при многократном циклировании (до 3500 циклов) в интервале потенциалов от 0,0 до +1,0 *в* обнаружено снижение высоты и анодного, и катодного пиков, что объясняют химической нестойкостью связи ферроценовых групп с поверхностью электродов [882].

Редокс-процессы, протекающие на Si-электродах, модифицированных ферроценом, сходны с редокс-процессами на поверхности гетерогенных катализаторов на основе SiO_2 [879] и алюмосиликатов, покрытых ферроценом [883].

Д. ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ФЕРРОЦЕНОМЕТРИЯ

Как органический реагент ферроцен обладает рядом благоприятных физико-химических свойств, что дает возможность применять его в аналитической химии. Ферроцен имеет достаточно большую молекулярную массу, легко очищается кристаллизацией или возгонкой, устойчив на воздухе, хорошо растворим в органических растворителях. Большинство его растворов (особенно в отсутствие яркого солнечного света) достаточно устойчивы, реакции ферроцена с окислителями строго стехиометричны.

Реальный восстановительный потенциал ферроцена зависит от природы растворителя и его сольватирующей способности, концентрации и природы аниона минеральной кислоты, с которым катион ферроцения образует ассоциаты [884]. Изменяя концентрацию и природу минеральной кислоты и органического растворителя, можно регулировать окислительно-восстановительные свойства системы $Ф/Ф^+$ в пределах от +0,66 до +0,1 *в* [796, 885]. Наиболее удобно использовать водно-уксуснокислые растворы минеральных кислот [884]. Найдена математическая зависимость реального потенциала этой системы от состава кислых водно-органических сред [886, 887], что может быть использовано при выборе оптимальных условий окислительно-восстановительного титрования многокомпонентных смесей окислителей с помощью ферроцена.

Впервые ферроцен как аналитический реагент был использован в 1960 г. для определения Fe(III) [888, 889]. Точка титрования определялась визуально по переходу красной окраски роданидного комплекса Fe(III) в дихроичную окраску ферроцений-катиона.

В настоящее время разработано большое количество методов определения окислителей с помощью ферроцена как аналитического реагента (ферроценометрия). Для анализа могут быть использованы практически все инструментальные методы: потенциометрический, амперометрический, фотометрический, атомно-абсорбционный, кулонометрический. Вопросы использования ферроцена в аналитической химии рассмотрены в работах [798, 890]. В таблице рассматриваются элементы, для которых разработаны методы ферроценометрического определения [891].

Разработаны спектрофотометрический и титриметрический методы определения аскорбиновой кислоты в сложных смесях витаминов, основанные на ее реакции с ферроцений-катионом [946].

Таблица. Ферроценометрическое определение элементов

Определяемый ион	Метод	Условия проведения реакции	Анализируемый объект	Влияние других элементов	Нижняя граница определяемых концентраций, *мкг/мл*	Относительная ошибка определения, %	Литература	Примечание
Fe(III)	Потенциометрический, амперометрический	$CH_3CN : H_2O = 1 : 1$ или $CH_3COOH : H_2O = 1 : 1,5$; 1—2 *M* H_2SO_4, 2-метоксиэтанол	С. О.*[1] 201, 273, 39, 68Д, 317; высоколегированные стали, шлаки, силикатные породы, медные сплавы	Не мешают Ni(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Al(III), Cd(II), щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы Mo(VI), Cu(II). Мешают W(VI), Nb(V), Ta(V)	50	⩽ 3	[892—896]	Cu(II) не мешает при концентрации H_2SO_4 до 1 *M*. Влияние W(VI), Nb(V) и Ta(V) можно устранить добавлением лимонной или винной кислоты
	Кулонометрический	$CH_3COOH : H_2O = 1 : 1$; 1—2 *M* H_2SO_4	Сплавы Ni—Fe, Ni—Al—Fe		9	⩽ 1	[897]	
	Фотометрический	$(CH_3)_2CO : H_2O = 1 : 1$; 1—2 *M* H_2SO_4	Растворы солей		100	3,5	[898, 899]	
	Атомно-абсорбционный	$CH_3COOH : H_2O = 1 : 12$; 0,25—2 *M* H_2SO_4	Смесь фторидов Fe(III) и Na^+	—	—	1—4	[900]	Косвенное определение Fe(III) в присутствии Fe(II)
P(V)	Экстракционно-амперометрический	$(CH_3)_2CO : HCl = 1 : 1$	С. О.*[1] 134[а], 84[и]	Не мешают Cr(III), Ni(II), Fe(III). Мешают Ti(IV), Nb(V), W(VI)	1	⩽ 8	[901]	Влияние Ti(IV), Nb(V) и W(VI) можно устранить добавлением NH_4F
	Фотометрический	0,5 *M* H_2SO_4	Листья пшеницы	—	—	—	[902]	—
Mo(VI)	Ампэрометрический, потенциометрический, кулонометрический, экстракционно-потенциометрический	$(CH_3)_2CO : H_2O = 1 : 1$; 6 *M* HCl	С. О.*[1] 296, 159[б], 273, 346, 164, 289, 273, 168, 202[б], 318	Не мешают Ni(II), Nb(V), Cr(III), Al(III), Fe(III), Co(II), Zn(II), Ce(III), In(III), Ta(V), Sn(IV), Ti(IV), Zr(IV), W(VI), Hf(IV), F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, ClO_4^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}. Мешают Sn(II), $S_2O_3^{2-}$, H_2O_2, NO_3^-, Ce(IV), MnO_4, UO_3^-, JO_3^-, U(IV)	10	⩽ 8	[897, 903—918]	Добавление винной кислоты устраняет влияние Nb(V)

	Фотометрический	$CH_3COOH : HCl = 1 : 1$	С. О.*¹ 296, Сплав Nb—Mo	$Cr_2O_7^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	2,5	[910, 912, 913, 916]	—
	Атомно-абсорбционный	$CH_3COOH : HCl = 1 : 1$	Растворы солей		0,35	—	[898, 899, 913]	
Re(VII)	Амперометрический	$CH_3COOH : HCl = 1 : 1,5$; $CH_3CN : HCl = 1 : 1,5$	Сплавы Mo—Re, Mo—W—Re, Fe—Re—Co—Ni	Не мешают Nb(V), Zr(IV), Hf(IV), Fe(III), Ti(IV), Co(II), Ni(II), Al(III), лимонная и винная кислоты, фосфат- и фторид ионы, Cr(III), Mn(II), W(VI). Мешают Cu(II), Mo(VI)	25	≤ 3	[911, 919—923]	В присутствии щавелевой кислоты (0,13 *M*) Re(VII) не титруется, а Mo(VI) титруется
	Фотометрический	$CH_3COOH : HCl = 1 : 1,5$	Сплав Re—W		25	≤ 3	[898, 899, 924, 925]	
	Атомно-абсорбционный	$CH_3COOH : HCl = 1 : 1,5$	Растворы солей		0,22	—	[899, 925]	
Sb(V)	Амперометрический	$(CH_3)_2CO : HCl = 1 : 1$ и $1 : 2$	Сплавы Sb—Bi, Tl—Pb—Sb—Bi, In—Ga—Sb—Bi, Tl—Sb—Bi	Не мешают Al(III), Ni(II), Zr(IV), Tl(III), Ga(III), Pb(II), In(III), Cr(III), Sn(IV), избыток Ag^+, As(V). Мешает Cu(II)	50	≤ 3	[921, 927, 928]	—
U(IV) и U(V)	Амперометрический	$(CH_3)_2CO : H_2O = 1 : 1$, 3—4 *M* H_3PO_4 и 2—3 *M* H_2SO_4 или HCl	С. О.*¹ 77б, 231, 260, шлаки	Не мешают Cr(III), Ni(II), Co(II), Al(III), Mn(II), Ta(V), Hf(IV), Ti(IV), W(VI). Мешают Mo(VI), U(V), 5-кратные количества Fe(III)	50	≤ 3	[895, 918, 919, 922, 926, 928]	Fe(III) отделяется экстракцией
Tl(III)	Амперометрический	$CH_3COOH : H_2O = 1 : 1$, 1 *M* H_2SO_4	Растворы солей	Не мешают Al(III), Zn(II), Bi(III), Mn(II), Co(II), Zn(III), Ni(II), Cr(III), Sn(IV), Te(IV), Se(IV), 10-кратные количества Re(VII) и Mo(VI), 3-кратные количества Cu(II), 2-кратные количества Ag^+. Мешают Ce(IV), U(V), U(IV), Cr(VI), Mn(VII), Fe(III)	5	≤ 3	[930, 931]	—

*¹ С. О. — стандартные образцы в черной металлургии. *² Рассчитано на 1% поглощения.

31 Заказ № 2079

Таблица (продолжение)

Определяемый ион	Метод	Условия проведения реакции	Анализируемый объект	Влияние других элементов	Нижняя граница определяемых концентраций, *мкг/мл*	Относительная ошибка определения, %	Литература	Примечание
Cu(II)	Амперометрический	$CH_3CN : H_2O = 20:1$; 0,4 *M* $HClO_4$	Сплавы Al—Cu, Cu—Al—Zn, Mg—Zn—Cu	Не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, Al(III), Cu(I), Pb(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cl^-, SO_4^{2-}, F^-, PO_4^{3-}. Мешают Sn(II), Cr(II), Ce(IV), Fe(III), Mo(VI), MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$	10	≤ 4	[932, 933]	—
	Потенциометрический, фотометрический	$(CH_3)_2CO : H_2O = 1:1$; 1—2 *M* HCl	Сплавы Cu—Ni, Cu—Mn—Fe	Не мешают Ni(II), Mn(II), Co(II), 50-кратные количества Fe(II). Мешают Mo(VI), U(V), Sb(V)	—	—	[934]	—
As(V)	Фотометрический	$C_2H_5OH : H_2O = 1:50$; 2 *M* $HClO_4$ и 0,03 *M* $(NH_4)MoO_4$	С. О.*[1] 199; ЭП-847	Не мешают диоксиды Si и Ge. Мешают Fe(III), Mo(VI), W(VI), Ni(II), Cr(III)	0,2	≤ 3	[935]	—
Pb(IV)	Амперометрический	$CH_3COOH : H_2O = 1:1$; 2 *M* H_2SO_4	Сурик, диоксид свинца	Не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, лимонная и винная кислоты. Мешают Fe(III), Tl(III), Ag^+, Cr(VI), Mn(VII), Hg^{2+}, Hg_2^{2+}	20	≤ 3,3	[931, 936]	—
Ce(IV)	Амперометрический	$(CH_3)_2CO : H_2O = 1:1$; 0,7 *M*	Сплав CO—Fe—Cu—Ce—Sm	Не мешают щелочные и щелочноземельные,	0,25	≤ 3,3	[937]	Ионы церия и самария разделялись ме-

		$Na_4P_2O_7$ и 1,0 *М* H_2SO_4		редкоземельные элементы, Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ti(IV), 20-кратный избыток Mo(VI), 10-кратный избыток Fe(III). Мешают Cr(IV), U(V), Ag^+ и др.				тодом бумажной хроматографии
Si(IV)	Экстракционно-фотометрический	*i*-$C_3H_7OH : H_2O$ = = 7 : 1 ÷ 5 : 1	С. О.*[1] 126[л], 126[ж], 126[д], 11743, 11748	Не мешают Co(II), Ni(II), Mn(II). Мешают Fe(III), Cr(III), NO_3^-, Cl^-, MnO_4^-	0,05	⩽ 18	[938, 939]	—
Hg^{2+} и Hg_2^{2+}	Амперометрический	$CH_3COOH : H_2O$ = = 1 : 1; 3 *М* $HClO_4$	Растворы солей	Не мешают Te(IV), Tl(I), Se(IV), Pb(II), Zn(II), NO_3^-, PO_4^{3-}. Мешают Cu(II), Fe(III), Ag^+	500	⩽ 9	[940]	Ag^+ титруется совместно со ртутью, а в среде $CH_3CN : H_2O$ = (2 : 1) ÷ (3 : 1) титруются только ионы ртути
Ag^+	Амперометрический	$C_2H_5OH : H_2O$ = = (1 : 3) ÷ (1 : 2); 1—2 *М* $HClO_4$	Катализаторный магний—серебряный сплав	Не мешают Zn(II), Ni(II), Mn(II). Мешают Cu(II), Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Fe(III), Fe(II)	0,12	⩽ 3,3	[941]	При титровании Ag^+ присутствие Fe(II) вызывает систематическую ошибку при отношении Fe(II) : Ag^+ > 10
Te(III)	Фотометрический	$C_2H_5OH : H_2O$ = = 4 : 1 или $(CH_3)_2CO : H_2O$ = = 4 : 1	Полупроводниковое соединение теллурид кадмия	—	—	—	[942]	Содержание теллура в сплаве 53,8%
Se(IV)	Амперометрический, потенциометрический	$CH_3COOH : H_2O$ = = 1 : 1; 6 *М* HCl	Полупроводниковые сплавы Se—As, Se—Ge—Sn	Не мешают Tl(III), Bi(III), As(V). Мешают Cu(II), Mo(VI), Fe(III)	50	0,33	[943, 944]	Добавление щавелевой кислоты устраняет влияние 10-кратного избытка Re(VI). При совместном присутствии Sb(V) и Se(IV) сурьма может быть количественно восстановлена ферроценом, а выделившийся селен определен известным методом
	Спектрофотометрический	CH_3COOH	В растворах	Не мешают As(V), U(IV), Tl(III), Al(III), Bi(III), In(III), Ga(III).	25	3,3	[945]	
	Атомно-абсорбционный	CH_3COOH	»	Мешают более сильные окислители	0,04 *[2]	—	[945]	

Окислительно-восстановительную систему Ф/Ф$^+$ используют для количественного определения концентрации флотореагентов, содержащих жирные кислоты [947].

Ферроцен и его производные могут быть использованы в качестве реагентов для определения иминоксильных радикалов [793].

$$Cp_2Fe + {=}N{-}O^{\bullet} + H^+ \longrightarrow Cp_2Fe^+ + {=}N{-}OH.$$

Производные гидроксиламина, которые образуются при этом, химически и электрохимически инертны и не мешают определению ферроцений-катиона.

Таким образом, при помощи только одного реагента из класса металлоорганических соединений — ферроцена — и органических растворителей удается решать достаточно сложные аналитические задачи. В результате можно говорить об унификации методов определения макро- и микроколичеств многих элементов [948].

V. ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА В БИОХИМИИ И ФАРМАКОЛОГИИ

Возможность использования соединений ферроцена в биохимических исследованиях и в фармацевтических препаратах определяется следующими их свойствами: ароматичностью структуры, позволяющей получать большое число соединений с различными функциональными группами, достаточно высокой стабильностью этих соединений, наличием железа в молекуле, дающего возможность маркировки различных белков атомом тяжелого металла, а также возможностью введения в гистохимические препараты и в живой организм стабильного изотопа радиоактивного элемента ^{59}Fe и, наконец, нетоксичностью большинства соединений.

А. ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использование производных ферроцена в гистохимии связано с тем, что они способны образовывать прочные химические связи с биосубстратами клеток и тканей и обеспечивают достаточную электронную плотность для ультраструктурных исследований. Поэтому соединения ферроцена можно рассматривать как ценные гистохимические красители.

Для этих целей часто используют соединения ферроцена с изотиоцианатными группами, образующие с аминогруппами белков производные тиомочевины: ферроценилизотиоцианат, *п*-ферроценилфенилизотиоцианат, 3-карбокси-4-ферроценилфенилизотиоцианат; последнее соединение обладает по сравнению с остальными тем преимуществом, что оно хорошо растворяется в воде [949—956].

$$Fc{-}C_6H_4{-}NCS + NH_2{-}L \longrightarrow Fc{-}C_6H_4{-}NH{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}NHL. \quad L{-}NH_2 \text{ — протеин.}$$

Хорошо растворяется в воде и легко взаимодействует с белками в кислой среде хлоргидрат имидоэфира (VIII) — продукт взаимодействия цианоферроцена с этанолом в присутствии хлористого водорода [957]:

$$FcCN + HCl + EtOH \longrightarrow FcC(OEt){=}NH \cdot HCl \xrightarrow{NH_2-L} \underset{\underset{NH-L}{|}}{FcC}{=}NH. \quad \text{VIII}$$

Для маркировки полипептидов методом конденсации в присутствии карбодиимида применяют меченую β-ферроценилпропионовую кислоту [952]. Овальбумин модифицируют ферроценилсульфонилхлоридом [958], при этом на молекулу овальбумина вводится до 8,6 ферроценильных групп. Описана маркировка овальбумина и иммуноглобулина JgG, JgA и JgM человека

сульфатом ферроцения в водном буфере при pH 9 [959, 960]. При использовании хлорного железа вместо соли ферроцения количество вводимого в белок железа понижается.

Для ультраструктурной локализации гликогенов, гликокаликса кишечника и дезоксирибонуклеиновой кислоты по альдегидным группам использовали ферроценилметилкарбоксигидразид [961].

Хлормеркурферроцен оказался полезным цитохимическим красителем для тиольных групп шерсти [961]. Поскольку ртутьорганические соединения нестабильны в условиях электронной микроскопии, шерсть после взаимодействия с хлормеркурферроценом обрабатывают нитратом серебра, и в результате восстановления Ag(I) ферроценом на месте тиольных групп выделяется металлическое серебро [961]. Удобными объектами иммунологических исследований являются стероиды, меченные соединениями ферроцена. Исходя из карбоновых кислот ферроцена и ферроценилметиламина, были получены ферроценсодержащие эстроны, эстрадиолы, эстриолы, тестостероны, холестерины [660, 962—964].

Такие производные ферроцена, как ферроценилуксусная кислота, β-ферроценилэтиламин, β-ферроценилэтилизотиоцианат, не могут быть использованы для маркировки полипептидов вследствие их низкой устойчивости [952].

Разработан твердофазный метод синтеза β-ферроценилаланилпептидов на основе фосфорсодержащих смол с хлорметиленовыми группами; описано получение этим методом [*DL*—β-ферроценилаланил^4, лейц^5]энкефалина [965].

Возможность введения ферроценильных групп в полипептидную цепь открывает интересные перспективы использования металлоценов в иммуноанализе, поскольку расширяется возможность применения физико-химических методов для исследования белков. Был разработан новый метод иммуноанализа — металлоиммунологический [966]. Основная концепция этого метода — образование металлоорганических и координационных комплексов как маркирующих агентов для гаптенов и макромолекулярных антигенов. В литературе имеются сведения об электронно-микроскопических исследованиях белков, меченных ферроценом [952, 954, 959], например обнаружение антигенов на поверхности клетки [967]. Белки, меченные ферроценом и хорошо растворимые в воде, являются удобными объектами электрофоретических исследований [951]. Белки, меченные ^{59}Fe (в виде соединений ферроцена), используются для радиографических исследований [953].

Изучались также иммунологические свойства самого ферроцена. Введение небольших количеств ферроцена в полипептиды (2 молекулы ферроцена на полипептидную цепь) слабо влияет на количество образующихся антител. Большие количества ферроцена (10—16 молекул на цепь) проявляют сильную гаптенную активность, при этом до 70% антител направляется на ферроценильные группы. Способность ферроцена усиливать иммуногенность подобна свойствам ароматических аминокислот и циклогексилаланина. Однако ферроцен уникален в этом отношении, так как он повышает иммуногенность даже тех полипептидов, которые содержат 6% тирозина и уже являются хорошими иммуногенами [956]. Образование гаптенов и их свойства наблюдали при иммунизировании кроликов сывороточным альбумином, меченным 3-карбокси-4-ферроценилфенилизоцианатом [955].

Использование ферроцена в качестве метки для иммуноанализа является удобным в тех случаях, когда требуется быстрая локализация больших количеств антигена в почках. Однако способность ферроцена локализоваться в значительных количествах в гемоглобине, особенно в печени и почках, ряд авторов рассматривают как его существенный недостаток в иммунологических исследованиях [968], так как это может приводить к высвобождению железа, его не всегда желательному избыточному накоплению в организме и проявлению Fe-токсичности [969].

Химический и иммунологический аспекты маркированных ферроценом антител подробно рассмотрены в работе [956].

Показано [970], что гисто- и цитохимические свойства веществ при замене фенильной группы на ферроценильный заместитель заметно не меняются. Мукополисахариды при взаимодействии с диметилоктилферроцениламмонийбромидом ведут себя так же, как при взаимодействии с триметилбензиламмонийхлоридом.

Б. БИОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФЕРРОЦЕНА

Развитие биоорганических аспектов химии ферроцена в последние годы привело к моделированию обычных химических реакций на природных объектах. Это могут быть реакции ферроцена, катализируемые ферментами, реакции природных соединений, катализируемые соединениями ферроцена, получение аддуктов ферроцена с природными соединениями. В предыдущих разделах было рассмотрено обратимое редокс-титрование цитохрома С и оксидазы цитохрома солюбилизированным ферроценом [824, 825] (раздел IV.А) и синтез ферроценсодержащих гаптенов (раздел V.А). В данном разделе рассмотрены энзиматические реакции ферроцена. Прежде всего это реакции окисления и восстановления.

Окисление ферроцена и его производных (ферроценилкарбинола, ферроценилметил- и ферроценилдиметилкарбинолов) перекисью водорода катализируется пероксидазой хрена в нативной и иммобилизированной форме с образованием катиона ферроцения [971, 972]. В отсутствие энзима окисление перекисью протекает в незначительной степени. Одна пероксидаза без перекиси не окисляет ферроцен, который, однако, окисляется в присутствии двойной системы пероксидаза хрена—оксидаза глюкозы [972].

Изучено стереоспецифическое энзиматическое восстановление альдегидов и кетонов ферроцена с образованием оптически активных спиртов [973]. Кетоны, не содержащие ферроцен, не активны в данной реакции. Восстановление протекает в водно-спиртовом растворе глюкозы в присутствии печных дрожжей при 33° С за 20—40 мин. Ферментативные дрожжи использовались также для восстановления ферроценил-D-альдегида; одновременно с дейтерированным ферроценилкарбинолом выделены дейтерированные простые эфиры карбинола [974].

Имеются сведения об энзиматическом гидролизе ферроценсодержащих β-глюкопиранозидов [975].

Изучено ацилирование β-циклодекстрина *п*-нитрофениловым эфиром ферроценилкоричной кислоты [976, 977]. Продуктами реакции являются эфиры декстрина и ферроценилкоричной кислоты, Ацилирование протекает в 51 000 раз быстрее, чем гидролиз исходного соединения, это на два порядка выше, чем прежние результаты по ацилированию декстрина. Результат особенно важен, так как у самого β-циклодекстрина отсутствует активная каталитическая группа. Несомненно, что столь сильное ускорение связано с особенностями структуры самого ферроцена, который образует с β-циклодекстрином очень сильные аддукты, внедряясь в полость молекулы декстрина и облегчая таким образом протекание внутримолекулярных реакций [978]. В случае ацилирования ферроценовыми эфирами часть молекулы может образовывать мостики с ацильной частью цепи циклодекстрина. Это является, вероятно, причиной высокой энантиоселективности реакции. Реакция ацилирования β-циклодекстрина является моделью первой стадии гидролиза сложных эфиров, катализируемого сериновыми протеазами.

Под действием плесени Sporotrichum sulfuresces протекает гидроксилирование 1,2-(α-оксотетраметилен)ферроцена по С—Н-связи шестичленного цикла с образованием *экзо*-6-гидроксиферроцено[1,2]циклогекс-1-ен-3-она [979].

Описанные реакции восстановления, гидроксилирования и ацилирования свидетельствуют о том, что металлоорганическая природа ферроцена и его структура играют большую роль в протекании биоорганических процессов. Поэтому ферроцен является очень удобным модельным соединением для выяснения некоторых проблем метаболизма. Особенно большой интерес представляет реакция гидроксилирования самого ферроцена. Ее изучение важно прежде всего для понимания механизма энзиматического гидроксилирования ароматических колец в процессе жизнедеятельности организма, а кроме того, позволяет установить пути биопревращений ферроцена в организме. Процесс энзиматического гидроксилирования ферроцена in vitro и in vivo описан в разделе V.B.

Особенности пространственной структуры ферроцена по сравнению с плоской структурой обычных ароматических соединений приводят и к другим уникальным результатам при изучении биологической активности соединений ферроцена. В качестве аналога фенилаланина β-ферроценилаланин изучен как ингибитор фенилаланиндекарбоксилазы из S.Fecalis, декарбоксилазы ароматических *L*-аминокислот почек свиньи и фенилаланингидроксилазы печени крыс и как стимулятор роста Leuconostoc meserentoides [980]. Во всех системах β-ферроценилаланин ведет себя аналогично фенилаланину, но проявляет уникальные свойства в качестве ингибитора фенилаланингидроксилазы.

Производные ферроцена являются ингибиторами и других биохимических реакций. Обладая бо́льшим по сравнению с изопропиламфетамином сродством к цитохрому Р-450, 2-аминопропилферроцен ингибирует окислительное N-деалкилирование изопропиламфетамина в печеночной микросомальной суспензии и элиминирование N-алкиламфетаминов печени крыс, а также ингибирует метаболизм аминопирина и *п*-нитроанизола [981, 982]. Период жизни N-алкиламфетаминов, например (+)- и (—)-бензиламфетамина, (+)-изопропиламфетамина и (+)-биамфетамина, в изолированной перфузированной печени крыс при добавлении эквимольных количеств 2-аминопропилферроцена увеличивается с 5—20 до 200 мин. В то же время он не оказывает никакого влияния на N-окисление N,N-диметилоктиламина.

Методом УФ-спектроскопии и флуоресценции изучено взаимодействие оксиметилферроцена в качестве металлоорганического субстрата с алкогольдегидрогеназой печени лошади [983]. Оксиметилферроцен образует с алькогольдегидрогеназой прочный комплекс состава 1 : 1 с константой диссоциации $(1{,}4\div1{,}8)\cdot10^{-4}$. Комплекс был выделен в кристаллическом виде и исследован методом рентгеноструктурного анализа.

Осуществлен синтез ферроценсодержащих углеводов — производных моносахаридов, ковалентно-связанных с ферроценом, путем нуклеофильного взаимодействия ферроценилкарбинола с сахаридами, содержащими C—Br- и C—OH-связи [975], хлорангидридов моно- и дикарбоновых кислот с тиольными группами сахаридов, иодметилата диметиламинометилферроцена или ферроценилметилтозилата с O—COMe-группами [984, 985], ферроценилальдегида с аминогруппами сахаридов [986]. Изучен кислотно-каталитический гидролиз β-глюкопиранозилгидроксиметилферроцена и -гидроксиэтилферроцена, облегчаемый присутствием ферроценильной группы [975, 987]. Ферроценилметилениминопроизводные 2-дезокси-*D*-сахароз легко гидролизуются уже при хроматографировании; более устойчивыми к гидролизу являются производные 1,3,4,6-тетра-O-ацетил-2-дезокси-*D*-сахароз [986].

Используя 1-бензил-1,4-дигидроникотинамид в качестве модели NADH, изучена каталитическая роль ионов металлов при восстановлении формилферроцена [988].

В. ТОКСИЧНОСТЬ ФЕРРОЦЕНА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

В целях изучения распространения ^{55}Fe и ^{59}Fe в организме и перевода для этого железа из живого организма в устойчивое и легко растворимое в органических растворителях соединение был разработан метод получения хлористого железа из железа гемоглобина с последующим превращением его в ферроцен [989].

Методом радиоактивной метки было изучено распределение ферроцена в живом организме (на крысах, мышах и морских свинках), накопление его в различных органах и вывод из организма [990, 991]. Исследования показали [990], что вначале весь введенный ферроцен (100 *мг* на 1 *кг* живого веса) адсорбируется организмом, затем в течение 12 дней свыше половины его выводится с мочой и около 10% — с фекалиями; при этом железо выводится в виде соединений ферроцена, т. е. в организме ферроцен претерпевает биопревращения. Значительные количества ферроцена остаются в организме. В жировой ткани крыс вначале отмечено повышенное содержание ^{59}Fe, которое быстро снижается менее чем до 1% от введенной активности (в жировых тканях морских свинок и мышей не обнаружено отложения ферроцена [991]). Содержание железа в печени в течение двух дней после приема ферроцена увеличивается до концентрации, превышающей первоначальное содержание в жире, а затем относительно стабилизируется на уровне 21% от общей активности. Общее содержание и концентрация ^{59}Fe в печени гораздо больше, чем в других органах. Концентрация ^{59}Fe в крови по всем показателям увеличивается и через 12 дней составляет 3% от введенной активности, причем практически все железо в крови поступает в гемоглобин. В мозговых тканях и в почках содержание ферроцена не превышает 0,3%.

При изучении локализации производных ферроцена в организме белых кроликов в основном были получены те же результаты, кроме содержания ферроценовой метки в печени [968]. Через неделю после введения в печени накапливается 3,9% металлоценовой метки от общей введенной активности. Интересная закономерность обнаружена при сравнении метаболизма двух типов соединений ферроцена — низкомолекулярного индивидуального производного хлоргидрата аминометилферроцена (свободная метка) и ферроцена, ковалентно-связанного с полимерной цепью синтетических полипептидов. Через 3 недели после введения содержание ^{59}Fe в эритроцитах составило 9—11% для ферроценсодержащих полимеров и только 2,9% для ферроценилметиламина, в почках — 2,9 и 0,4% соответственно, в печени содержание железа оказалось одинаковым. Это свидетельствует о том, что метка ^{59}Fe, полученная при расщеплении полипептида, гораздо быстрее усваивается организмом и внедряется в ткани, чем при инъекции свободной метки [968].

Проведено сравнительное распределение карбоновых кислот ферроцена и рутеноцена, меченных ^{59}Fe и ^{103}Ru в организме мышей [992]. Оба металлоцена имеют очень высокие значения концентрационного отношения почки: :мышцы (примерно 1000). Рутеноцен биологически более стабилен и имеет преимущества как диагностический агент перед ферроценом.

При приеме ферроцена перорально (в виде таблеток) в количестве 300 *мг/кг* в течение 4 недель происходит снижение содержания гемоглобина и эритроцитов в крови собак. Дозы 300 и 1000 *мг/кг* приводят к циррозу печени. После прекращения опытов наблюдаемые явления исчезают и не возобновляются в течение 12—26 месяцев [993]. Испытания на мышах показали, что размер печени в результате приема динеопентилферроцена значительно увеличивается, однако существенных гистологических отклонений от нормы не обнаружено, кроме отложения большого количества железа [994].

При пероральном введении крысам раствора ферроцена в масле из мочи был выделен и охарактеризован ферроценсодержащий метаболит — диацетат метилового эфира ферроценилглюкуронида [995]. Расщепление этого

метаболита кислотным гидролизом с последующим метилированием приводит к образованию метоксиферроцена. Это свидетельствует о том, что агликоном является гидроксиферроцен. Гидроксилирование ферроцена протекает также in vitro — под действием жизнеспособной микросомы печени, кофактора NADPH, и молекулярного кислорода. Процесс ускоряется примерно в 7 раз путем предварительного введения крысам фенобарбитала и ингибируется окисью углерода. Таким образом, один из путей превращения ферроцена в организме заключается в энзиматическом гидроксилировании, в котором участвует цитохром Р-450. В результате образуется гидроксиферроцен, который затем либо распадается вследствие низкой стабильности (выделяющееся железо идет далее на построение гемсодержащих ферментов), либо дает конъюгаты с глюкуроновой кислотой или с сульфатом (второй выделенный метаболит ферроцена).

В отличие от поведения самого ферроцена при введении в организм крыс 2-аминопропилферроцена через 96 час. выводится 56—91% от исходной активности и при этом не обнаружен никакой метаболит, содержащий продукт превращения ферроценовой молекулы [982].

Отмечено, что выводимые из организма морских свинок ферроценсодержащие метаболиты растворимы в органических растворителях, а метаболиты человека нерастворимы в них [991].

Изучена сравнительная токсичность различных производных ферроцена [994]. Карбоновые и сульфокислоты ферроцена несколько более токсичны, чем сам ферроцен, и легче выводятся из организма. Алкил- и ацилферроцены менее токсичны и легче адсорбируются организмом, при этом токсичность ацилферроцена намного выше, чем алкилферроценов, дипроизводные менее токсичны и хуже адсорбируются, чем монозамещенные ферроцены. Токсичность понижается с ростом гомологического ряда алкилферроценов, и одновременно ухудшается их адсорбция; оптимальными являются алкилферроцены, содержащие в боковой цепи 4—6 атомов углерода. Среди алкилферроценов наименее токсичным является неопентилферроцен. Токсичность некоторых безопасных для мышей алкилферроценов увеличивается, если вводить соединения ферроцена в организм в виде раствора в жирах (оливковом, кукурузном, арахисовом маслах), причем с увеличением количества жира токсичность повышается; растворы ферроценов в медицинском парафине менее токсичны.

Симптомами токсичности ферроцена являются конвульсии [982, 994], причем при введении летальных доз сила конвульсий у крыс может быть так сильна, что приводит к вывиху спинного хребта. Большие дозы производных ферроцена повышают чувствительность крыс к электрошоку. Конвульсантные симптомы значительно возрастают при введении ферроценов в организм в растворах жиров.

При систематическом попадании алкилферроценов на кожу местные изменения в области загрязнения слабо выражены и ограничиваются поверхностным локальным дерматитом. При длительном контакте с кожей соединения способны проникать через неповрежденную кожу и кумулировать в организме. При попадании в глаза алкилферроцены вызывают поверхностный конъюктивит [996].

По острой токсичности, по классификации Ходжа и Стернера, алкилферроцены следует отнести к малотоксичным и практически нетоксичным соединениям, т. е. они являются продуктами, практически безопасными в условиях производства [996].

Изучена токсичность ферроценсодержащих бензодиазепинов [997]. Соединения нетоксичны: летальные дозы LD_{50} (на мышах) для 1-метил-1,3-дигидро-5-ферроценил-2Н-1,4-бензодиазепинона-2 составляют 775 *мг* на 1 *кг* веса (при введении внутрибрюшинно) и 900 *мг* на 1 *кг* веса при введении перорально; летальные дозы его 1-метил-7-иодпроизводного составляют 900 и 450 *мг* на 1 *кг* веса соответственно.

При внутрибрюшинном введении мышам растворов производных ферроцена в водном диметилсульфоксиде летальные дозы оказались следующими: для 1,1′-*бис*-(3-хлорпропан-1-оил)ферроцена — 540 $\pm$20 *мг/кг* [998], для гидрохлорида диметилового эфира 4-феррокениламино-N-фталилглутаминовой кислоты — 200 *мг/кг* [999], для N^{α}-ферроценоилсарколизина и ферроцениламидов N^{α}-ацетилсарколизина и хлорфенацила — 1,5 *г/кг*, для ферроценового аналога амбихина — 30 *мг/кг*, для *п*-[ди(2-хлорэтил)амино]-бензальиминоферроцена — 40 *мг/кг* [1000], для полигидробромидов $Fc(CH_2)_nNH(CH_2)_mNHR$ — 12,5 *мг/кг*, для свободных полиаминов — 25 *мг/кг* [1001], для 2-ацетоксиферроценкарбоновой кислоты (аналога аспирина) — 200 *мг/кг* [1002]. Введение крысам дозы 2-ацетоксиферроценкарбоновой кислоты в количестве 50 *мг/кг* приводит к 20%-ной смертности и очень жестоким симптомам токсичности [1002]. Оральное введение менее токсично.

Г. ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

Большинство исследований, проводимых с целью изучения биологической активности производных ферроцена и возможности применения их в медицинской практике, относятся к синтезу препаратов для лечения заболеваний, вызываемых дефицитом железа в организме человека и животных — железодефицитная анемия.

В литературе имеются многочисленные сведения о применении для лечения железодефицитной анемии многих производных ферроцена. Все их можно разделить на два основных класса: а) моно-, ди- и полизамещенные ацил-, алкил- и арилферроцены [1003—1035] и б) циклические производные— ферроценофаны, содержащие в мостике полиметиленовые группы [58, 59, 1036—1038], простые эфирные связи [1039—1043], тиоэфирные группы [1039, 1044—1047] и атом азота [60]. Циклические производные менее токсичны, легче адсорбируются организмом и более эффективны по сравнению с алкилферроценами [1043, 1045]. Кроме того, для этих же целей было предложено использовать N-ферроценилметиламинокислоты [1048], серосодержащие кетоны [1049, 1050], кетоны с циклоолефиновыми заместителями [1051, 1052] и производные ферроцена — продукты конденсации алкилферроценов с карбонильными соединениями [1031]. Изучено влияние на процессы кроветворения ферроценсодержащих алкилирующих соединений (метилового эфира N^{α}-ферроценоилсарколизина и ряда других производных — ферроценовых аналогов противоопухолевых препаратов) [1000].

Обзор антианемичных свойств некоторых алкилферроценов вместе с анализом их токсичности приведен в работе [994].

На основе указанных соединений ферроцена разработаны лечебные композиции и фармацевтические формы для введения препаратов внутрь организма — в виде растворов, таблеток, капсул, сиропов. Единица дозы препарата содержит обычно 5—500 *мг* соединения [58, 1045]. Плохая растворимость в воде несколько затрудняет введение в организм указанных выше соединений и их дальнейшее всасывание.

В Институте элементоорганических соединений АН СССР совместно с Ленинградским институтом гематологии и переливания крови Министерства здравоохранения СССР создан на основе ферроцена препарат для лечения заболеваний, вызванных дефицитом железа в организме. Препарат прошел клинические испытания и внедрен в медицинскую практику под названием «ферроцерон» (ferroceronum) [1053—1061]. Препарат представляет собой натриевую соль *о*-карбоксибензоилферроцена(IX) — нетоксичное соединение, хорошо растворимое в воде, устойчивое при хранении на воздухе. Препарат не оказывает побочного действия и не имеет противопоказаний.

Препарат оказывает сильное стимулирующее действие на процессы кроветворения. При введении в организм он разлагается, образуя активное железо, которое быстро всасывается в кровь из желудочно-кишечного тракта. Бо́льшая часть железа идет на построение новых молекул гемоглобина, а также гемсодержащих ферментов (каталаза, пероксидаза и др.), а часть его, откладываясь в печени и селезенке, пополняет депо железа в организме.

Препарат эффективен при лечении анемии и в тех случаях, когда другие антианемичные средства не дают эффекта (соли железа, восстановленное железо).

Ферроцерон применяется для лечения железодефицитной анемии различного происхождения и других заболеваний, в этиологии которых имеется дефицит железа. Эффективным оказалось применение ферроцерона для лечения озены [1062]. У большинства больных озеной при отсутствии явного проявления анемии отмечалось низкое содержание железа в сыворотке крови. При проведении курса лечения озены ферроцероном наблюдалось возрастание содержания железа в сыворотке крови и резкое клиническое улучшение; рецидивы заболевания были редки. Ферроцерон эффективен и при лечении парадентоза, нередко сопровождающего заболевания озеной [1063].

Некоторые производные ферроцена оказались активны при лечении язвенных заболеваний. В качестве ингибиторов пепсина применяют комплексные гидразоны X, образующие с органическими и неорганическими кислотами нетоксичные соли [1064]. Соли 1-дифенилметил-4-(ферроценилметиленамино)-пиперазина по фармакологическому эффекту сравнимы с известным антиязвенным препаратом 1-[2-(*о*-хлорбензгидрокси)этил]-4-(*о*-метилбензил)пиперазином, но превосходят его по активности [1065]. Одним из лучших соединений в отношении антиязвенной активности оказалось соединение XI [1066]. Соединение XI является также антиконвульсантом и не дает нежелательных побочных явлений в отношении центральной нервной системы.

Слабой антиконвульсантной активностью обладают также 1-метил- и 1-метил-7-иод-1,3-дигидро-5-ферроценил-2Н-1,4-бензодиазепиноны-2 [997]. Стимуляторами активности центральной нервной системы являются 1-ферроценил-2-аминопропан и производные ферроцена, относящиеся к классу гидантоинов, в частности 5-ферроценилгидантоин [1067]. 2-Аминопропилферроцен, в отличие от своего аналога амфетамина, является очень слабым депрессантом [982].

Широко исследуется антиканцерогенная активность производных ферроцена. Изучены ферроценсодержащие производные известных противоопухолевых препаратов — метиловый эфир N^{α}-ферроценоилсарколизина, ферроцениламиды N^{α}-ацетилсарколизина и хлорфенацила, ферроценовый аналог амбихина, *п*-[ди-(2-хлорэтил)амино]бензальиминоферроцен. Соединения были изучены на штаммах саркомы 37, аденокарциномы молочной железы АК-755, рака легкого Льюиса и саркомы 180. Введение ферроцено-

вой группы не уменьшает угнетающего действия препаратов на процессы кроветворения, но снижает их противоопухолевую активность [1000]. 4-Ферроцениламиноглутаминовая кислота оказывает слабо выраженное противоопухолевое действие при саркоме 37 (примерно 30% торможения), а в остальных случаях неактивна [999].

Для проведения конденсации с нуклеиновыми кислотами на поверхности раковых клеток синтезированы полиамины ферроцена $Fc(CH_2)_nNH(CH_2)_mNHR$ и изучена их антиканцерогенная активность [1001]. Все амины оказались достаточно токсичными и не обладали антиканцерогенной активностью. Однако амиды $Fc(CH_2)_{n-1}—CO—NH—(CH_2)_{m-1}—CONHR$, из которых были получены полиамины, проявляют низкую, но заметную активность в отношении лимфотической лейкемии F-388 [1001].

Нитрогуанидилгидразон ацетилферроцена неактивен в отношении карциносаркомы Walker'а [1068].

Противоопухолевыми и антиоксидантными свойствами обладают диоксиацетиленовые производные ферроцена, в частности 1-ферроценил-1-фенил-4-метил-1,4-диоксипент-2-ин [1069]. Введение этого соединения в организм совместно с 3,4-бензпиреном не вызывало появления опухоли в течение 120 дней (срок, при котором происходит возникновение опухоли после введения 3,4-бензпирена). При этом токсичного действия производных ферроцена на живой организм не обнаружено. Являясь антиоксидантом, соединение вызывает задержку повышения ингибирующей активности лизосом при химическом канцерогенезе. Это же соединение является ингибитором роста клеток куриных эмбрионов; изменения в функциональном состоянии клеток выражаются в уменьшении количества свободных радикалов, при этом изменяется содержание нуклеиновых кислот, холестерина и ферментов [1070].

Новый класс синтетических антибиотиков получен на основе ферроценовых производных пенициллина и цефалоспорина [1071—1075]. Натриевые соли ферроценилпенициллина и цефалоспорина проявляют активность в отношении Staphylococcus aureus. Ферроценовое производное пенициллина при этом более активно, чем бензилпенициллин. Соединения ферроцена ведут себя так же, как ингибиторы β-lactamase [1072]. Ферроценовый аналог аспирина — 2-ацетоксиферроценкарбоновая кислота, синтезированная на основе ферроценил-2-тетрагидропиранилового эфира, не обнаруживает противовоспалительной активности [1002, 1076].

В качестве соединений, обладающих потенциальной физиологической активностью, были синтезированы и изучены аммонийные соли на основе диметиламинометилферроцена и бромстильбенов и -толанов [1077], азометины ферроцениламина [1078], диацетиленовые эфиры *п*-фенилферроцена [1079], моно-О-(ферроценилметилен)гекситолы [1080]. Для изучения антихолинэстеразной активности были получены эфиры диферроценилфосфиновой и -тиофосфиновой кислот [1081].

Аминокислоты, содержащие ферроценильные группы, в частности N-карбэтоксиметиламид N-α-ферроценилэтил-N-феноксиацетил-1-аминоциклогексанкарбоновой кислоты, являются промежуточными продуктами для синтеза антибиотиков [515].

Д. ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА КАК АНТИМИКРОБНЫЕ СРЕДСТВА И УДОБРЕНИЯ

Некоторые производные ферроцена оказались активными по отношению к различным микроорганизмам, и было предложено использовать их в качестве компонентов фунгицидов, пестицидов, акарицидов.

Эффективным инсектицидом, применяемым в количествах 1 : 2000 (по весу), оказался ферроценилметилазид [1082, 1083]. Были разработаны и испытаны композиции в виде раствора, эмульсии, порошков и гранул.

Пестицидными и фунгицидными свойствами обладают также растворимые в воде бисульфитные производные моно- и диальдегида ферроцена [1084], тиокарбоксилаты [1085], ацетилферроцен и карбинолы ферроценового ряда [44], ферроценовые бициклические эфиры и тиоэфиры [1039], циклические продукты взаимодействия малеинового ангидрида с ферроценом в присутствии циклических эфиров (тетрагидрофурана и диоксана) [1086]. Бактерицидное действие оказывают диметилоктилферроцениламмоний бромид [970] и амид (N-ферроценоил)фенилуксусной кислоты [1087], а также ртутные хелаты на основе β-дикетонов ферроцена [1088]. Хелаты можно использовать и для внесения в почву жизненно важных микроэлементов [1082]. Слабой бактерицидной, фунгицидной и антипаразитической активностью обладают производные ферроценилкарбогидразида с конденсированными циклами [1089]. Сам ферроцен в количествах 1—10% повышает инсектицидное действие нафталина [26].

Ацетатные волокна, модифицированные формилферроценом (0,5—1% от веса ацетилцеллюлозы), обладают антимикробными свойствами [290].

Изучена противомикробная активность ферроцениламинометилфосфонатов $FcCXR^1P(=O)(OR)_2$ по отношению к некоторым видам бактерий и грибов [1090]. Введение ферроценильного радикала в аминофосфонаты по сравнению с другими подобными соединениями несколько повышает антимикробную активность. *бис*-Амидофосфонаты, $\{[(EtO)_2P(=O)C(=S)N(CH_2Fc)]CH_2\}_2$, обладают инсектицидной, акарицидной, гербицидной и фунгицидной активностью [1091].

Большая серия производных ферроцена, обладающих противомикробными и противогрибковыми свойствами, получена на основе непредельных кетонов и галогенсодержащих непредельных кетонов [988, 1092, 1093]. В высокой концентрации соединения проявляют бактерицидную активность, а в низкой — бактериостатическую активность. Отмечено ингибирующее действие галогенацилферроценов на рост Bacillus subtilis и E. coli, дрожжевых организмов, например Candida pseudotropicalis, Mycobacter, BCG, M. fortuitum [1092].

Непредельные кремнийорганические производные ферроцена ингибируют рост и развитие некоторых микроорганизмов, поражающих бахчевые культуры [47].

Соединения ферроцена являются синергистами для инсектицидов и акарицидов различных классов, причем их синергический эффект значительно выше, чем у пиперонилбутоксида [1094]. Соединения ферроцена предложено использовать в составе удобрений для предотвращения железного авитаминоза растений [1095—1099].

Е. СИНТЕЗ ПЕПТИДОВ

Разработан новый метод стереоселективного синтеза пептидов, заключающийся в конденсации четырехкомпонентной системы, состоящей из карбоновой кислоты, первичного амина, карбонильного соединения и алкилизонитрила (реакция Ugi) [1100—1106].

$$\begin{matrix} R{-}NC \\ R'{-}COOH \end{matrix} + \begin{matrix} O{=}CHR'' \\ NH_2{-}B^* \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R{-}NH{-}CO{-}C^*HR'' \\ | \\ R'{-}CO{-}NB^* \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R{-}NH{-}CO{-}C^*HR'' \\ | \\ R'{-}CO{-}NH \end{matrix}$$

При этом у карбонильного углеродного атома возникает асимметрический центр желаемой конфигурации, индуцируемый с помощью дополнительной системы (NH_2B^*), обладающей высокой хиральностью и отщепляемой по окончании реакции. Среди большого количества изученных аминов наиболее подходящими, отвечающими всем требованиям, оказались амины ферроценового ряда: (*R*)-α-ферроценилэтиламин, 1-дифенилметил-2-аминометилферроцен и α-ферроценилизобутиламин. Последний является наиболее эф-

фективной хиральной матрицей [1107, 1108]. Амины ферроцена доступны (разработан метод синтеза α-ферроценилэтиламина с выходом 80% из α-оксиэтилферроцена [1109]), легко могут быть расщеплены на оптические антиподы, нуклеофильное замещение у α-углеродного атома ферроценилалкильных производных протекает с сохранением конфигурации, производные ферроцена с плоскостной хиральностью обладают сильной асимметрической индукцией, наконец, ферроценилалкильная группа легко может быть обменена на водород в мягких условиях с сохранением хиральности отщепляемого α-ферроценилалкиламина [1110]. Разработан метод регенерирования α-аминоалкилферроценов путем отщепления их в мягких условиях от пептидов для повторного использования [1111].

VI. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

А. ТЕРМОРАСПАД ФЕРРОЦЕНОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Вопрос о применении ферроцена в электронной технике подробно рассмотрен в книге «Металлоорганические соединения в электронике» [1112]. Ферроцен отличается от остальных металлоорганических соединений высокой термической устойчивостью и устойчивостью при фотооблучении, связь циклопентадиенильное кольцо—железо наименее полярна среди остальных циклопентадиенильных соединений переходных металлов и очень прочна. Поэтому ферроцен значительно отличается от других металлоценов составом продуктов пиролиза в газовой фазе. В первую очередь при термолизе ферроцена происходит диссоциация связи углерод—водород и главным газообразным продуктом разложения является водород, количество которого увеличивается по мере разложения [1113], а в состав твердых продуктов входят карбиды и продукты полирекомбинации, приводящие к загрязнению металла углеродом [1114, 1115].

В работе [1116] описан процесс получения карбида железа Fe_3C при разложении ферроцена при высоких температурах (475—600 С) и пониженном давлении (5 *мм* рт. ст.).

В высокочастотном поле ферроцен ионизирует с осаждением железа на холодном катоде, в то время как при испарении ферроцена в вакууме на медную подложку, нагретую до 600° С, осадка железа на ней не обнаружено [1117].

В результате термообработки сополимеров фурфурилового спирта с ферроценом или ацетилферроценом в вакууме 10^{-3} *торр* при температурах 400—2500° С получены образцы стекловидного углерода [1118—1125], содержащие в углеродной матрице сверхтонкие частицы железа, свойства которых в изолированном состоянии подобны свойствам газообразного железа [1118]. Основное количество атомарного железа коагулирует, образуя сверхтонкие частицы размером менее 10 Å с групповой кристаллической решеткой, парамагнитные частицы размером более 30 Å с гексагональной плотноупакованной структурой, сверхпарамагнитные частицы размером 10—25 Å с расширенной объемно центрированной кубической решеткой и ферромагнитные частицы размером более 30 Å, имеющие стандартную объемно центрированную кубическую решетку [1123]. Размер частиц зависит от исходного соотношения фурфурола и ацетилферроцена [1122, 1125]. Помимо сверхтонких частиц при пиролизе образуются частицы карбида железа Fe_3C и ионы Fe^{1+}, которые в большей степени подвержены окислению, чем феррочастицы. В некоторых случаях, в зависимости от соотношения исходных веществ и температуры термообработки, образующиеся частицы стекловидного углерода пирофорны [1118, 1122]. Повышение температуры термообработки мало влияет на количество образующегося железа, но степень агрегирования частиц при этом увеличивается [1125].

Электросопротивление стекловидного углерода значительно снижается в результате модификации его железом при термообработке до 800 °С, выше 800 °С разница между модифицированными и немодифицированными образцами снижается. В то же время увеличение концентрации железа ведет к существенному возрастанию разрывной прочности углей, полученных при 500° С, однако при повышении температуры карбонизации прочность железосодержащих углей снижается [1119]. Присутствие диспергированного железа ускоряет графитизацию стекловидного углерода [1119, 1120]. Снижение разрывной прочности и повышение электрического сопротивления с ростом температуры обусловлено образованием больших пор в углеродной матрице при высоких температурах [1121].

Образцы стекловидного углерода, содержащие железо, получены также пиролизом сополимеров фурфурилового спирта с винилферроценом и ферроцендикарбоновой кислотой [1126], а также ферроцен-фенольных смол — продуктов полимеризации ферроценилкарбинола, фенола и формальдегида с последующим отверждением гексаметилентетрамином [1127]. В последнем случае продукт растирают до тонкозернистой структуры и получают частицы железа, обладающие ферромагнитными свойствами. Использование для получения таких ферромагнитных частиц ферроцена оказалось достаточно ценным, так как ранее применяемые методы по дисперсии железа в цеолитной матрице приводили к разрушению структуры цеолита. Диспергированное в цеолитной или углеродной матрице железо представляет интерес как сверхмагнитный железный катализатор на носителе. Изучены магнитные свойства таких систем [1118, 1126].

Изучен процесс каталитической графитизации углерода под действием тонкодисперсных металлов. Образцы углерода получены пиролизом фенольных смол, содержащих металлоорганические соединения. Низшая степень кристалличности наблюдалась для образцов, полученных в присутствии ферроцена и кобальтоцена [1128].

При термической обработке каменноугольного пека, содержащего более 5 вес.% железа в виде ферроцена, образуются микросферические мезофазные частицы, отличающиеся однородностью состава [1129, 1130]. Почти все сферы мезофазы имеют одинаковый размер и покрыты мелкими кристаллами α-Fe и FeS. Увеличение содержания железа способствует образованию более мелких сферических частиц мезофазного углерода. Предположено, что кристаллы металлического железа определяют размер сфер мезофазы и ускоряют процесс ее образования. Кроме того, кристаллы железа проникают также и внутрь коалесцированных частиц мезофазы.

При нагревании графитных нитей, пропущенных через 2%-ный раствор ферроцена в бензоле, в инертной атмосфере при 800 °С на поверхности нитей получают пленку металлического железа. Графито-резиновые композиции на основе таких нитей обладают повышенными противообдирными свойствами [1131].

В отличие от процесса термолиза распад ферроцена при лазерном облучении протекает в основном до атомов железа [1132].

Металлическое железо образуется также при облучении ферроцена и ацетилферроцена потоком нейтронов в экспериментальном канале реактора и в тепловой колонне реактора [1133—1135]. Это явление использовано для получения железа, обогащенного изотопом ^{59}Fe по методу Сцилларда—Чалмерса. Образование железа, обогащенного ^{59}Fe, при облучении ферроцена более эффективно, чем при облучении металлического железа: удельная активность ^{59}Fe составила примерно 0,8 *мкюри/г* при облучении ферроцена в течение 10 час. в эксплуатационной колонне реактора и 2,65 *мкюри/г* в тепловой колонне; при облучении металлического железа может быть достигнута активность ^{59}Fe 8 *мкюри/г* только за 300 дней [1133].

Описан процесс получения ультрачистого железа из ферроцена [1136], но не термолизом, а восстановлением водородом $Fe(OH)_3$, который образуется при разложении катиона ферроцения 5%-ной H_2O_2.

При взаимодействии ферроцена и хлорферроцена с атомарным водородом в плазме тлеющего разряда получают мелкозернистые порошки металлического железа со значительным (до 50%) содержанием ароматических углеводородов, углерода и карбида железа [1137].

При окислении ферроцена в газовой фазе на подложку, нагретую до 700—1000 °C, осаждается монокристаллическая пленка (500—5000 Å) высокочистого ферромагнитного окисла железа [1138—1140]. Такая же пленка образуется при окислении полимеров винилферроцена кислородом при температуре 380 °C [1141, 1142]. Пленка может быть использована для изготовления фотошаблонов: при действии электронного луча растворимость слоя окислов железа на экспонированных участках снижается. После обработки экспонированной пленки растворами кислот в результате селективного удаления частиц окислов железа получают изображения, прозрачные для видимого света, но непрозрачные для УФ-лучей: покрытия пропускают более 30% света с длиной волны 5890 Å и менее 1% света с длиной волны 3980 Å [1140—1142].

Б. СОЗДАНИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен и его соединения более устойчивы к действию УФ-радиации, чем аналогичные соединения ароматического ряда, однако в определенных условиях они претерпевают фотораспад, который зависит от природы растворителя, присутствия кислорода и влаги и длины волны излучения. Выше были описаны отдельные направления использования ферроцена в фотохимических процессах (см. разделы II.Б.б, II.Б.в, II.В.а, III. А и III.Г.а). В данном разделе рассматривается возможность использования соединений ферроцена при создании светочувствительных композиций для различных репрографических материалов. Обзор по применению ферроцена при получении изображений приведен в работе [1143].

Реакция фотолиза производных ферроцена протекает в течение нескольких минут при освещении солнечным светом или ртутной лампой и сопровождается значительным изменением окраски первоначально яркоокрашенных растворов, поэтому на основе соединений ферроцена были созданы композиции для светокопировальных материалов. Для этих целей предложено использовать сам ферроцен [1144—1155], алкил- и арилферроцены [1156—1160], ацилферроцены и ферроценкарбоновые кислоты [1144, 1157—1166], цианоферроцены [1156, 1167], ненасыщенные ферроценилкетоны (соединения циннамоильного ряда) [1158, 1159, 1168—1171], галогенпроизводные ферроцена [1156], ферроценсульфокислоты [1156, 1158, 1159, 1172—1175], амины ферроцена [1176], поливинилферроцен и его сополимеры [1177—1185], продукты конденсации ферроценилальдегида и другие полимеры [1186—1189].

Механизм получения изображения, связанный с распадом ферроценовой молекулы, зависит от присутствия в светочувствительной композиции других добавок. Чаще всего используют композиции, содержащие галоформы, которые дают с соединениями ферроцена комплексы с переносом заряда. Иногда изображение получают путем введения в фоточувствительный слой хелатообразующих лигандов (бипиридил, фенантролин, 8-оксихинолин), усиливающих окраску ионов железа, с которыми они образуют стойкие к действию света и тепла комплексы [1156, 1159, 1183]. Использование солей диазония основано на том, что фотолизу подвергаются не сами соединения ферроцена, а продукты их взаимодействия с диазосоединениями [1157, 1165].

Предложены смешанные ферроцен-серебряные композиции [1190]. Иногда используют изменение окраски непосредственно за счет фотораспада ферроценовой системы (коричневое изображение); светочувствительность повышается в присутствии аминов и фенолов [1144].

Применение ферроцена в светочувствительных композициях позволяет получать изображения с различной окраской в зависимости от исходного соединения ферроцена и целевых добавок: желтой [1170, 1173, 1179], желтой с голубым фоном [1164, 1185], оранжевой [1158], красной [1159], красно-пурпурной [1172], коричневой [1144, 1150, 1191], коричнево-фиолетовой [1144], голубой [1144, 1152, 1153, 1178], голубовато-фиолетовой [1157, 1165], синей [1167], зеленоватой [1147, 1180, 1182], черной [1181]. Например, композиции на основе ферроценсульфокислоты в присутствии различных ароматических фенолов могут иметь голубоватую, фиолетовую, зеленую или красно-коричневую окраску [1174, 1175].

Соединения ферроцена используют не только для цветной печати, но и для получения электрофотографических материалов с многократным копированием; в этом случае при фотооблучении экспонируемая поверхность становится проводимой [1147, 1159, 1176, 1183, 1184, 1189].

Композиции, получаемые с помощью производных ферроцена, отличаются повышенной светочувствительностью к лучам видимой области спектра и γ-лучам, хорошо сохраняются в темноте, легко фиксируются и активируются [1148, 1150, 1151, 1172, 1192], обладают высокой адгезией к основе [1166], могут быть использованы для записи рельефного изображения (при толщине светочувствительной пленки 20 *мкм* глубина рельефа составляет 3 *мкм*) [1160].

Получены также окрашенные фототермографические композиции, которые обладают повышенной термочувствительностью и высокой термостабильностью [1191, 1193].

Светочувствительные ферроценовые красители используются для ускорения отверждения желатины в фотографических процессах [28, 1186].

Постоянство значения квантового выхода реакции фотолиза подметилата α-пиридилферроцена в широком интервале длин волн, большая оптическая плотность при невысокой концентрации, доступность и устойчивость при хранении делают возможным применение указанного соединения для создания химического актинометра [1194].

Композиции, позволяющие получать фиксированное изображение под действием электронного луча, получены на основе органических полимеров (ацетилцеллюлозы, полиизобутилена, сополимеров метилметакрилата с глицидилметакрилатом, метакрилхлоридом, метакриловой кислоты) и производных ферроцена (кислот, кетонов, галогенкетонов, хлорангидридов кислот, спиртов) или на основе сополимеров винилферроцена с органическими полимерами [1195—1201]. Присутствие ферроцена в композициях существенно повышает их чувствительность. Композиции могут быть использованы в полупроводниковых устройствах и интегральных схемах [1195].

В. КРАСИТЕЛИ И ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

В качестве исходных соединений для синтеза красителей были предложены аминоферроцен [1202], ферроцениларилкетоны — продукты взаимодействия галогенферроценов с фенольными и тиофенольными соединениями щелочных металлов [50], арилферроцены, в частности 3-бифенилилферроцен [51]. В тех случаях, когда требуется высокая термическая устойчивость красителей, предложено использовать продукты конденсации ферроцена с альдегидами (параформом, бензальдегидом) в присутствии минеральных кислот (соляной, фтористоводородной) [41].

Эффективные красители для шерсти и искусственного и натурального шелка получены на основе продуктов конденсации ферроцена и фталевого

ангидрида с последующей циклизацией и восстановлением [1203—1207].

Для крашения полиэтилентерефталатных волокон предложено использовать диацетилферроцен, который вводят в массу перед проведением процесса переэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем. В результате получают продукт с равномерной окраской бежевого цвета [1208]. Описан фиолетовый краситель полиамидных и полиэфирных волокон — иодметилат 2-ферроценил-4-метил-5,5-бензохинолина, который позволяет получать окраску, устойчивую к действию света, снега и УФ-облучения [1209].

Для усиления перламутрового эффекта и повышения ударопрочности в композицию на основе полистирола и полиакрилата вводят ферроцен или ацетилферроцен [1210].

Большое количество красителей было получено на основе ферроценальдегида. При его конденсации с 1,4-диметилпирролами [1211] получают голубые красители, с аммонийными солями 2-метилбензтиазола [1186, 1212] — фиолетовые, с 1,3,3-триметил-2-метилениндолином [1213] — ярко-зеленые. Ферроценовые цианины, тиацианины и диметилмероцианины являются устойчивыми полиметиленовыми красителями [1213—1215], оптические и фотографические свойства которых хорошо изучены.

Введение ферроцена в молекулы тиакарбоцианина и мероцианина резко смещает максимум поглощения в длинноволновую область. По своему батохромному действию ферроцен в положении 6 и 5 тиакарбоцианина превосходит многие ауксохромные группы.

Ферроцен при взаимодействии с малеиновым ангидридом и циклическими эфирами (тетрагидрофураном, диоксаном) образует аддукты 1 : 1 : 1, которые могут применяться в качестве составных частей типографских красок [1086].

Описано получение пленок льняного масла — основы промышленных красителей, содержащих химически связанный ферроцен, путем растворения винилферроцена в льняном масле [248, 439]. При этом концентрация связанного ферроцена колеблется от 0,1 до 5%.

Г. АНТИСТАТИКИ

Хелатные соли поливалентных металлов и β-дикетонов ферроцена являются антистатическими присадками к бензинам [287, 597, 1216, 1217]. Наиболее эффективным антистатиком оказался диолеат (ферроценил-β-дикетонат)-хрома [1218]. Введение 0,001—0,005% соединений такого типа в нефтепродукты повышает их электропроводность в $(3\div8)\cdot10^3$ раз и практически устраняет электризацию. На эксплуатационных свойствах бензинов добавление присадок практически не сказывается. Промышленные испытания показали высокую эффективность их действия на различных режимах перекачки светлых нефтепродуктов до скоростей 7—10 *м/сек*. Количество пожаров на предприятиях резко сокращается.

Введение антистатических присадок в клеи на основе легких нефтепродуктов в количестве 0,2% позволяет увеличить электропроводность клеев в 160 раз и снизить электризацию в 13 раз.

Кроме хелатных соединений в качестве эффективных антистатических присадок для полимерных материалов были предложены также сополимеры ферроцена (продукты конденсации ферроцена с кротоновым альдегидом в присутствии двуххлористого олова [1219]), четвертичные аммонийные соли ферроцена [1220, 1221] и енольные эфиры (продукты конденсации диацетилферроцена со сложными эфирами, в частности с изопропенилацетатом [1222]).

Д. СТАБИЛИЗАТОРЫ МОНОМЕРОВ

Парамагнитные ферроценсодержащие полимеры используются в качестве стабилизаторов мономеров (стирола, изопрена) против самопроизвольной полимеризации. Нерастворимые в бензоле ферроценсодержащие полимеры с сопряженными двойными связями используются в качестве ингибиторов термической полимеризации стирола при введении их в мономер в количестве до 1%. Растворимые в бензоле фракции полимеров (продуктов поликонденсации ацетилферроцена с мочевиной) ингибируют полимеризацию стирола в течение 1,5 часа, продукт поликонденсации ацетилферроцена с двууглекислым аммонием — в течение 6 час. [287]. Эффективным стабилизатором против самопроизвольной ω-полимеризации хлоропрена является ферроцен, вводимый в мономер в количествах 0,1—0,5 вес.% [1223, 1224].

Е. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Исследование спектров Мёссбауэра производных ферроцена при различных температурах показало, что некоторые из них обладают свойствами жидких кристаллов. Переход в жидкокристаллическое состояние был обнаружен у формилферроцена [1225], [N-4-(4[1]-алкил, алкоксибензоилокси)-бензилиден]-*п*-аминофенилферроценилкарбоксилаты обладают нематическими жидкокристаллическими фазами, но только алкоксипроизводные имеют стабильные мезофазы [1226].

Методом Мёссбауэра изучены системы ферроцен—жидкие кристаллы, обладающие нематическими, холестерическими и смектическими мезофазами [1227—1231].

Соединения ферроцена используют для стабилизации жидкокристаллических смесей на основе метоксифенилазоксибензола, предотвращая их распад в электрическом поле [1232, 1233].

Для улучшения электрооптических характеристик жидких кристаллов используют смеси ферроцена с донором электронов — цианосоединениями. Для этих целей чаще всего используют 1,1′-дибутилферроцен. Добавки соединений ферроцена увеличивают динамическое рассеяние и срок службы жидких кристаллов, понижают пороговое напряжение. Например, смесь, состоящая из (4-бутилфенил)-4-метилбензоата, (4-бутоксифенил)-4-бутилоксибензоата, (4-бутоксифенил)-4-гексилоксибензоата и (4-бутоксифенил)-4-октилоксибензоата в присутствии бутилферроцена и (2,4,7-тринитро-9-флуоренилиден)малонитрила, имеет степень динамического рассеяния 98%, пороговый вольтаж 9 *в*, время жизни 17 000 час. [1234—1236].

Электрохромный материал на основе перхлората 1,1′-диметил-4,4′-дипиридилия в присутствии дибутилферроцена имеет стабильное и контролируемое воспроизведение свойств и обладает повышенным сроком службы (композиция обратимо окрашивается и обесцвечивается в течение не менее 10^6 циклов работы в замкнутом пространстве в отсутствие кислорода) [1237].

Ж. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНОВ

Производные металлоценов, в том числе ферроцен, с радиоактивным центральным атомом предложено использовать в ядерной медицине, сцинцилляционной технике и для маркировки нефтепродуктов [658].

Обсуждена возможность использования распада ферроцена в пропорциональных счетчиках для детектирования солнечных нейтринов [1238].

Предложено использовать ферроцен в качестве рабочей среды фотодиссоциационных лазеров. При облучении УФ-импульсами с частотой 20 *нсек*, генерируемыми KrF или ArF-лазерами, ферроцен переходит в возбужденное состояние и продукты его распада могут излучать импульсы в видимом световом диапазоне (300—619 *нм*) [1239].

Изучена возможность использования ферроцена и некоторых его производных для изготовления высокоэффективных фотоионизационных газоразрядных счетчиков (ионизационных камер) в области длин волн 1050—2000 Å [1240, 1241].

Исследованы электреты из полистирола, содержащие добавки ферроцена, введение которого облегчает молекулярную подвижность «замороженных диполей» и приводит к появлению второго максимума термостимулированного тока при температурах 150—170 °С [1242].

Описано использование ферроцена для создания устойчивых к коррозии подложек к стали [1243]. Показано, что соединения ферроцена являются эффективными ингибиторами в кислотах, не являющихся окислителями, и в серной кислоте. В последнем случае защитное действие обусловлено адсорбцией соединений ферроцена на поверхности стали. В азотной кислоте соединения ферроцена не влияют на коррозию стали [1244].

При осаждении пленок алюминия из паровой фазы при термораспаде триизобутилалюминия наблюдается травление растущей пленки продуктами термораспада. Добавление ферроцена в паровую фазу при 400 °С приводит к значительному улучшению поверхности; травление при этом не наблюдается [1245].

Кристаллическая решетка ферроцена была использована в качестве матрицы для изучения методом ЭПР и магнитной восприимчивости электронной структуры и кристаллического поля кобальтоцена [1246].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Харвуд Дж.* Промышленное применение металлоорганических соединений. Л.: Химия, 1970. 352 с.
2. *Pittman C. U., Jr.* — J. Paint Technol., 1967, vol. 39, p. 585.
3. *Neuse E. W.* — Adv. Macromol. Chem., 1968, vol. 1, p. 1.
4. *Harwood J. H.* — Industr. Chem., 1960, vol. 26, N 422, p. 176.
5. *Beduneau H.* — Rev. prod. chim., 1964, vol. 67, N 1327, p. 571.
6. *Pittman C. U., Jr.* — J. Paint Technol., 1967, vol. 43, p. 29.
7. *Marr G., Rockett B. W.* — Educ. Chem., 1972, vol. 9, p. 134.
8. *Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С.* — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1513.
8a. *Johnson J. C.* Metallocene Technology (Chem. Technol. Rev., N 11). Park Ridge. N. Y.; L.: Royes Data Corp., 1973. 222 p.
9. Chem. Week, 1955, vol. 76, N 4, p. 54.
10. Chem. Eng. News, 1963, vol. 41, N 32, p. 47.
11. Eur. Chem. News, 1973, vol. 24, N 614, p. 42.
12. *Yanagisawa T., Endo T., Iwasaki T.* — Petrol. and Petrochem. Int., 1970, vol. 14, N 13, p. 98.
13. *Лернер М. О.* Регулирование процесса горения в двигателях с искровым зажиганием. М.: Наука, 1972. 151 с.
14. Pat. 2804468 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 2086.
15. Pat. 763047 (Gr. Brit.), 1956; Abridgments of Specifications, 1958, vol. IVb, p. 113.
16. Pat. 935467 (BRD), 1955; C. A., 1958, vol. 52, 19109.
17. Pat. 1101835 (BRD), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 7598.
18. А. с. 104937 (СССР), 1957; Опубл. в Б. И., 1956, № 12.
19. Pat. 961916 (BRD), 1956; C. A., 1960, vol. 54, 15921.
20. Pat. 1145434 (BRD), 1963; C. A., 1963, vol. 58, 13689.
21. Pat. 3294685 (USA), 1966; Official Gazette, 1966, vol. 833, N 4.
22. Pat. 3328440 (USA), 1967; Official Gazette, 1967, vol. 839, N 4.
23. Pat. 3341311 (USA), 1967; Official Gazette, 1967, vol. 842, N 2.
24. Pat. 1078519 (France), 1954; Chem. Zbl., 1956, Bd. 127, N 21, S. 5999.
25. Pat. 1094786 (France), 1955; Chem. Zbl., 1957, Bd. 128, N 4, S. 107819.
26. Pat. 1140411 (France); Chem. Zbl., 1961, Bd. 132, S. 17808.
27. Pat. 3130017 (USA); РЖХим, 1965, 17П206П.
28. *Arimoto F. S., Corzilius M. W., Lamb J. A., Melby A. O.* — Amer. Chem. Soc. Divis. of Petr. Chem. Gen. Pap., 1955, N 33, p. 267; C. A., 1956, vol. 50, 13417.
29. *Gurský J., Veselý V., Patzelt E.* — Ropa a uhlie, 1972, sv. 14, s. 550.
30. *Аронов Д. И., Голов В. И., Лернер М. О.* — Химия и технология топлив и масел, 1960, № 7, с. 43—46.
31. *Downs D., Griffiths S. T., Wheeler R. W.* — J. Inst. Petrol., 1963, vol. 49, N 469, p. 8.
32. *Марданов М. А., Велиев К. Г.* — В кн.: Нефтепереработка и химическая промышленность. Баку: Азерб. ИНТИ, 1962, вып. 4, с. 49; РЖХим, 1963, 17П193.

33. *Gurský J., Veselý V.* — Freiberg. Forschungsh. A, 1964, N 340, S. 303.
34. *Gurský J., Veselý V.* — Ropa a uhlie, 1965, sv. 7, s. 53.
35. *Gurský J., Veselý V.* — Scu. Azione, 1967, N 10, s. 5; C. A., 1968, vol. 68, 51622.
36. *Uhlmann W., Gelius R., Christakudis D.* — Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden, 1968, Bd. 17, N 1, S. 15; C. A., 1969, vol. 70, 116837.
37. *Ellissen W. W.* — Oel-Z. Mineralöwirt., 1971, Bd. 9, S. 260.
38. Pat. 4104036 (USA); C. A., 1979, vol. 90, 74214.
39. Pat. 4139349 (USA); C. A., 1979, vol. 90, 189592.
40. Pat. 3353938 (USA), 1967; C. A., 1968, vol. 68, 61470.
41. Pat. 2694721 (USA), 1954; C. A., 1955, vol. 49, 15955.
42. Pat. 2709175 (USA), 1955; цит. по [8a, p. 100].
43. Pat. 2821512 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 6842.
44. Pat. 2810737 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5479.
45. Pat. 2831879 (USA), 1958; C. A., 1958, vol. 52, 16367.
46. Pat. 1396273 (France), 1965; C. A., 1965, vol. 63, 7045.
47. *Асатиани Л. П.* Химия непредельных кремний(германий)органических производных ферроцена и цимантрена: Дис. . . .д-ра хим. наук / ТГУ. Хим. фак. Тбилиси, 1981. Машинопись.
48. Pat. 763550 (Gr. Brit.), 1956; Abridgments of Specification, 1958, IV(b), p. 139.
49. Pat. 1203265 (BRD), 1966; C. A., 1966, vol. 64, 17641.
50. Pat. 3064026 (USA), 1962; цит. по [8a, p. 161].
51. Pat. 3098864 (USA), 1963; РЖХим, 1965, 14П134П.
52. Pat. 3285946 (USA), 1966; цит. по [8a, p. 175].
53. Pat. 3100216 (USA), 1963; РЖХим, 1965, 9Н84П.
54. Pat. 1207755 (France), 1959; Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1959, N 3936, p. 8455.
55. *Veselý V., Toma Š., Gurský J., Patzelt E.* — Ropa a uhlie, 1973, sv. 15, s. 194.
56. *Махсумов А. Г., Аскаров И. Р.* — В кн.: Доклады 3-й респ. науч.-техн. конф. по нефтехимии. АН КазССР. Гурьев, 1974, т. 1, с. 32; РЖХим, 1975, 2Ж382.
57. *Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Насриддинов Т. Ю., Мамадалиев М. Г.* — ЖОХ, 1976, т. 46, с. 831.
58. Pat. 1158279 (Gr. Brit.), 1969; Abridgments of Specifications, на русском языке, C2, XI-12, с. 8.
59. Pat. 3420863 (USA), 1969; C. A., 1969, vol. 70, 68527.
60. Pat. 3553241 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 45, 49340.
61. Pat. 3035075 (USA), 1955; цит. по [8a, p. 179].
62. Pat. 2233331 (France), 1975; РЖХим, 1976, 7Н171П.
63. *Callear A. B., Norrish R. G. W.* — Nature, 1959, vol. 184, N 4701, p. 1794.
64. *Callear A. B., Norrish R. G. W.* — Proc. Roy. Soc., 1960, vol. A259, N 1298, p. 304.
65. *Янтовский С. А.* — В кн.: Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газообразных реакций. Алма-Ата, 1971, с. 118; РЖХим, 1972, 12П181.
66. Chem. Week, 1972, vol. 110, N 20, p. 31.
67. *Chittawadgi B. S., Voinov A. N.* — Indian J. Thechnol., 1965, vol. 3, N 7, p. 209.
68. Pat. 1171648 (Gr. Brit.); Abridgments of Specifications, 1969, vol. C4-5, p. 275.
69. Pat. 599464 (Swiss.); C. A., 1978, vol. 89, 132252.
70. *Ricci L. J.* — Chem. Eng., 1977, vol. 84, N 24, p. 52, 54.
71. Pat. 2763613 (USA), 1956; C. A., 1957, vol. 51, 700.
72. Pat. 1003899 (BRD), 1957; C. A., 1960, vol. 54, 7131.
73. Pat. 3217019 (USA), 1965; цит. по [8a, p. 192].
74. Pat. 3265621 (USA), 1966; Official Gazette, 1966, vol. 829, N 2, p. 740.
75. Pat. 1530056 (France), 1968; C. A., 1969, vol. 71, 41057.
76. Pat. 737124 (Gr. Brit.), 1955; Abridgments of Specifications, 1957, IV(b), p. 424.
77. Pat. 1052743 (BRD), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 13832.
78. Pat. 2763617 (USA), 1956; цит. по [8a, p. 178].
79. Основы горения углеводородных топлив. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 634 с.
80. Chem. Eng., 1955, vol. 62, N 4, p. 144.
81. Paint Technol. 1956, vol. 20, p. 119.
82. *Scholze S.* — Freiberg. Forschungsh. A, 1972, Bd. 507, S. 25.
83. *Марданов М. А., Велиев К. Г., Султанов С. А.* — Азерб. хим. журн., 1979, № 4, с. 36.
84. *Klarman A. F., Horling J. E.* — In: Int. Conf. Environ. Sensing Assess. Las Vegas, Nev., 1975. N. Y., 1976, vol. 2, p. 6; C. A., 1977, vol. 86, 77842.
85. *Salooja K. C.* — J. Inst. Fuel, 1972, vol. 45, N 371, p. 37.
86. *Несмеянов А. Н., Марданов М. А., Велиев К. Г.* и др. — Химия и технология топлив и масел, 1975, № 3, с. 40.
87. *Мокшев Г. Е.* — В кн.: Нефть и газ. М.: МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1976, с. 208; РЖХим, 1976, 18П248.
88. Pat. 835870 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1960, vol. 54, 24766.
89. Pat. 1164856 (Gr. Brit.), 1969; РЖХим, 1970, 12П343П.
90. Pat. 1126053 (BRD), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 16973.
91. Pat. 3883320 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 4П212П.

92. *Stumpf S. A., Blazowski W. S.* — In: Int. Conf. Environ. Sensing and Assess., Las Vegas, Nev., 1975. N. Y., 1976, vol. 2, p. 27; РЖХим, 1977, 13И566.
93. *Lawrence R. W., Knight W. P.* — Amer. Rocket Soc. J., 1959, vol. 29, p. 29; C. A., 1959, vol. 53, 14520.
94. Pat. 2867516 (USA), 1959; C. A., 1959, vol. 53, 8592.
95. *Лернер М. О., Хесина А. Я., Гончаров В. В.* и др. — В кн.: Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств: Всесоюз. науч. конф., Харьков, 1977. ч. 2, с. 78; РЖХим, 1978, 7И599.
96. Pat. 54-13510 (Jap.); РЖхим, 1979, 24П227П.
97. Pat. 54-25904 (Jap.); РЖХим, 1980, 2П224П.
98. Pat. 3927992 (USA); РЖХим, 1976, 17П128П.
99. *Chittawadgi B. S., Voinov A. N.* — Indian J. Technol., 1968, vol. 6, N 3, p. 83.
100. Pat. 4175924 (USA); РЖхим, 1980, 15П33П.
101. Pat. 4098584 (USA); РЖхим, 1979, 7П31П.
102. *Frazee J. D., Anderson R. C.* — Fuel, 1959, vol. 38, p. 329.
103. Pat. 3567384 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 74, 113885.
104. Pat. 7374541 (Jap.), 1972; C. A., 1974, vol. 80, 60579.
105. Pat. 7388021 (Jap.), 1973; C. A., 1975, vol. 82, 112902.
106. Pat. 7488021 (Jap.), 1973; C. A., 1974, vol. 81, 157485.
107. А. с. 462859 (СССР) / Соколова Е. Б., Чалых Г. П., Львов В. Н. Заявл. 20.03.73; Опубл. в Б. И., 1975, № 9.
108. А. с. 649737 (СССР) / Львов В. Н., Рутман П. А., Сафронов В. Г. и др. Заявл. 19.10.76; Опубл. в Б. И., 1979, № 8.
109. Pat. 4206154 (USA); РЖХим, 1980, 22Т95П.
110. Pat. 4169082 (USA); РЖХим, 1980, 6Т450П.
111. Pat. 73-43076 (Jap.); C. A., 1973, vol. 79, 67311.
112. Pat. 4076657 (USA); РЖхим, 1978, 22Т164П.
113. Pat. 1562037 (Gr. Brit.); РЖХим, 1980, 15Т316П.
114. *Мория Х.* — MOL, 1980, vol. 18, N 4, p. 39; РЖХим, 1980, 19Т388.
115. *Lawson D. F.* — J. Appl. Polym. Sci., 1976, vol. 20, p. 2183.
116. Plast. Technol., 1974, vol. 20, N 8, p. 42; РЖХим, 1975, 1Т161.
117. Pat. 2307387 (BRD), 1972; C. A., 1974, vol. 80, p. 37817.
118. Pat. 3926881 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 16Т126П.
119. Pat. 74-11952 (Jap.), 1974; C. A., 1975, vol. 83, 11474.
120. Pat. 74-112950 (Jap.), 1974; C. A., 1975, vol. 82, 99316.
121. Pat. 74-113845 (Jap.), 1974; C. A., 1975, vol. 82, 112769.
122. Pat. 3983086 (USA); РЖХим, 1977, 15Т112П.
123. Pat. 4049618 (USA); РЖХим, 1978, 8Т118П.
124. *Kracklauer J. J., Sparkes C. J.* — Plast. Eng., 1974, vol. 30, N 6, p. 57.
125. *Lecomte L., Bert M., Michel A., Giyot A.* — J. Macromol. Sci. A, 1977, vol. 11, N 8, p. 1467.
126. *Deets G. L., Lee Y. C.* — J. Fire and Flammabil., 1979, vol. 10, N 2, p. 41.
127. Pat. 2807524 (USA), 1975; C. A., 1958, vol. 52, 2432.
128. *Srivastava R. D., Srivastava R. G., Karla S. L., Nandy A. N.* — Labdev. J. Sci. and Technol. A, 1970, vol. 8, N 4, p. 186; РЖХим, 1971, 13П265.
129. *Танака Н.* — Кагаку кодзё, 1978, т. 22, № 8, с. 61. На яп. яз.
130. *Асин М. В.* — В кн.: Ракетные топлива. М.: Мир, 1975, с. 5.
131. *Pittman C. U., Jr.* — AIAA Journal, 1969, vol. 7, N 2, p. 328.
132. *Morimoto K., Yokoyama A., Sumi K.* et al. — J. Ind. Explos. Soc. Jap., 1973, vol. 34, N 6, p. 329.
133. *Handley J. C., Strahle W. C.* — AIAA Pap., 1974, N 122, p. 7; РЖХим, 1974, 16Б1023.
134. Авиационные и ракетные двигатели. Т. 1. Процессы горения топлив в РДТТ / Науч. ред. А. З. Чулков. (Итоги науки и техники). М.: ВИНИТИ, 1974, с. 69.
135. *Cohen N. S., Fleming R. W., Derr R. L.* — AIAA Journal, 1974, vol. 12, N 2, p. 212.
136. Pat. 3386869 (USA), 1968; РЖХим, 1970, 2П252П.
137. Pat. 1279961 (Gr. Brit.), 1972; C. A., 1972, vol. 77, 141976.
138. Pat. 1300381 (Gr. Brit.), 1972; C. A., 1973, vol. 78, 113543.
139. Pat. 977908 (BRD), 1972; РЖХим, 1973, 24П206П.
140. Pat. 977939 (BRD), 1973; РЖХим, 1974, 10П186П.
141. Pat. 977979 (BRD), 1974; РЖХим, 1975, 12П239П.
142. Pat. 1646311 (BDR); РЖХим, 1974, 10П189П.
143. А. с. 210160 (СССР) / Несмеянов А. Н., Полицын Н. П., Кочеткова Н. С. Заявл. 29.9.66; Опубл. в Б. И., 1968, № 6.
144. Pat. 3399088 (USA), 1968.
145. Pat. 3666575 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 5П209П.
146. Pat. 3715246 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 3П200П.
147. Pat. 3761330 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 19П220П.
148. Pat. 3811965 (USA), 1974; РЖХим, 1976, 1П209П.
149. Pat. 3830672 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 13П216П.
150. Pat. 3336751 (USA), 1967; C. A., 1967, vol. 67, 101571.
151. Pat. 3849461 (1974); РЖХим, 1975, 17Н155П.

152. Pat. 3864178 (1975); РЖХим, 1976, 7П243П.
153. А. с. 493479 (СССР) / Паушкин Я. М., Каленников Е. А., Егоров Н. К. и др. Заявл. 4.05.73; Опубл. в Б. И. 1975, № 44.
154. Pat. 3974004 (USA); РЖХим, 1977, 10Н354П.
155. Pat. 4023994 (USA); РЖХим, 1978, 2П216П.
156. Pat. 3564034 (USA); С. А., 1971, vol. 74, 143979.
157. Pat. 3577449 (USA); С. А., 1971, vol. 75, 36354.
158. Pat. 4108696 (USA); С. А., 1979, vol. 90, 74071.
159. Pat. 3989731 (USA); С. А., 1977, vol. 86, 90032.
160. Pat. 3762969 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 16П223П.
161. Pat. 3874957 (USA), 1973; РЖХим, 1976, 5П237П.
162. Pat. 3745177 (USA), 1973; С. А., 1973, vol. 79, 94199.
163. Pat. 3951703 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 5П250П.
164. А. с. 436825 (СССР) / Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Насриддинов Т. Ю., Заявл. 27.09.72; Опубл. в Б. И., 1974, № 27.
165. Pat. 3447981 (USA), 1969; РЖХим, 1970, 12П370П.
166. Pat. 3781179 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 23П338П.
167. Pat. 3770786 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 21П277П.
168. Pat. 3968127 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 9П245П.
169. Pat. 3878233 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 7П242П.
170. Pat. 3957840 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 1П272П.
171. Pat. 3558680 (USA), 1971; РЖХим, 1971, 19П278П.
172. Pat. 3607471 (USA); РЖХим, 1972, 16П223П.
173. Pat. 3789609 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 147449.
174. Pat. 3962297 (USA); РЖХим, 1977, 3П282П.
175. Pat. 4026912 (USA); С. А., 1977, vol. 87, 87247.
176. Pat. 3755311 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 5442.
177. Pat. 3765965 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 61709.
178. Pat. 3925410 (USA); С. А., 1976, vol. 84, 59752.
179. Pat. 3860463 (USA); С. А., 1975, vol. 82, 158369.
180. *Гапоник П. Н.*, *Гуслев В. Г.*, *Лесникович А. И.*, *Свиридов В. В.* — В кн.: Совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. Новосибирск, 1977, ч. 1, с. 30; РЖХим, 1977, 20Б1255.
181. Pat. 3770787 (USA); С. А., 1974, vol. 80, 49970.
182. Pat. 3341495 (USA), 1967; Official Gazette, 1967, vol. 842, N 2, p. 694.
183. Pat. 3886007 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 8П239П.
184. Pat. 3898254 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 7С349П.
185. Pat. 3322804 (USA), 1967; Organometal. Compds, 1967, vol. 11, N 4, p. 1233.
186. Pat. 3598850 (USA), 1971; цит. по [8a, p. 203].
187. Pat. 3843426 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 14П230П.
188. Pat. 3739004 (USA), 1973; С. А., 1973. vol. 79, 66583.
189. Pat. 3751441 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 10Н96П.
190. Pat. 3813306 (USA), 1974; С. А., 1974, vol. 81, 155357.
191. Pat. 3813307 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 8П227П.
192. Pat. 3886190 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 9С349П.
193. Pat. 3718633 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 2П183П.
194. Pat. 3753812 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 12С225П.
195. Pat. 3816380 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 9С282П.
196. Pat. 3813304 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 8П233П.
197. Pat. 3857870 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 19П191П.
198. Pat. 3867213 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 1П210П.
199. Pat. 3881969 (USA), 1975; РХЖим, 1976, 7П245П.
200. Pat. 3847882 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 15П219П.
201. Pat. 3847958 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 18П224П.
202. Pat. 3843700 (USA); С. А., 1975, vol. 83, 132557.
203. Pat. 3886191 (USA); РЖХим, 1976, 9С350П.
204. Pat. 4168362 (USA); С. А., 1980, vol. 92, 8526.
205. *Боболев В. К.*, *Ген М. Я.*, *Мальцев В. М.* и др. — Физика горения и взрыва, 1971, т. 7, № 3, с. 366.
206. *Болдырева А. В.*, *Митрофанова Р. П.*, *Болдырев В. В.*, *Тухтаев Р. К.* — Там же, 1976, т. 12, № 4, с. 506.
207. *Блинов В. И.*, *Ларин В. Г.*, *Егоров Н. К.*, *Севрюков И. Т.* — В кн.: Химия физических процессов горения и взрыва: Детонация. Материалы 6-го Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву, Алма-Ата, 1980. Черноголовка, 1980, с. 28; РЖХим, 1981, 2Б1153.
208. *Гуслев В. Г.*, *Коваленко К. К.*, *Лесникович А. И.*, *Свиридов В. В.* — Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, № 3, с. 441.
209. *Коробейничев О. Н.*, *Коваленко К. К.*, *Лесникович А. И.* — Там же, 1977, т. 13, № 4, с. 550.
210. *Hall A. R.*, *I'Anson A. C.* — AIAA Pap., 1975, N 235, p. 6; РЖХим, 1975, 16П232.
211. Pat. 3038299 (USA); С. А., 1962, vol. 57, 10094.

212. Pat. 977942 (BDR); РЖХим, 1974, 19П216П.
213. Pat. 1282271 (Gr. Brit.); C. A., 1973, vol. 78, 6089.
214. Pat. 3038300 (USA); C. A., 1962, vol. 57, 10094.
215. Pat. 1646310 (BDR); РЖХим, 1975, 5П228П.
216. Pat. 3498857 (USA); C. A., 1970, vol. 72, 113395.
217. Pat. 3770526 (USA); C. A., 1974, vol. 80, 61698.
218. Pat. 3773575 (USA); C. A., 1974, vol. 80, 61699.
219. *Асаи Х.*— Сэкию то сэкию кагаку, 1975, т. 19, № 11, с. 88. На яп. яз.; РЖХим, 1976, 10Т44.
220. Pat. 3673015 (USA); C. A., 1972, vol. 77, 128636.
221. Pat. 2634609 (BRD); РЖХим, 1980, 20Н250П.
222. А. с. 210725 (СССР) / Сидоров А. И., Кравченко И. П., Антонов В. М., Сухорецкий В. М. Заявл. 06.10.66; Опубл. в Б. И., 1968, № 6.
223. Pat. 73-94762 (Jap); C. A., 1974, vol. 80, 109278.
224. Pat. 621125 (Belg.); C. A., 1963, vol. 59, 1808.
225. Pat. 1282936 (BRD); РЖХим, 1970, 15С780П.
226. Pat. 1282937 (BRD); РЖХим, 1970, 17С648П.
227. А. с. 652944 (СССР) / Петрова Л. Д., Конденко Е. Е., Азатян В. В. и др. Заявл. 14.11.77; Опубл. в Б. И., 1979, № 11.
228. *Баратов А. Н., Габриэлян С. Г., Петрова Л. Д., Конденко Е. Е.* — Горючесть веществ и химические средства пожаротушения, 1979, № 6, с. 135.
229. Pat. 53-51249 (Jap.); РЖХим, 1979, 11С388П.
230. Pat. 4017457 (USA); C. A., 1977, vol. 86, 172562.
231. Pat. 74-119934 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 11472.
232. Pat. 3985828 (USA); РЖХим, 1977, 11Т87П.
233. Pat. 2506659 (BRD); C. A., 1976, vol. 84, 18521.
234. Pat. 4035447 (USA); РЖХим, 1978, 4Т110.
235. Pat. 74-119942 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 29109.
236. Pat. 3998783 (USA); РЖХим, 1977, 19Т99П.
237. Pat. 1247658 (BRD); РЖХим, 1969, 3С297П.
238. Pat. 53-109565 (Jap.); РЖХим, 1979, 19Т325П.
239. Pat. 3678088 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 11Н103П.
240. Pat. 1282938 (BRD), 1968; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1968, N 46, 4662.
241. *Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я.* Кремне-элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1966. 460 с.
242. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. В. В. Коршака. М.: Наука, 1966. 212 с.
243. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Соколинская Т. А.* — Успехи химии, 1967, т. 36, с. 2136.
244. *Asahara T., Ichikawa Y.* — Yuki Gosei Kagaku Kyokai Sci., 1968, vol. 26, p. 1018; C. A., 1969, vol. 70, 68743.
245. *Neuse E. W.* — Encyclopedie of Polym. Sci. Technology, 1968, N 8, p. 667; C. A., 1969, vol. 70, 68750.
246. *Neuse E. W., Rosenberg H.* — J. Macromol. Sci. C, 1970, vol. 4, p. 1.
247. *Babe S. G., Abajo de J.* — Rev. plást. mod., 1971, vol. 22, N 182, p. 1181.
248. *Pittman C. U., Jr., Grube P., Hanes R. M.* — J. Paint Technol., 1974, vol. 46, N 597, p. 35.
249. *Almond L.* — Organometal. Compds., 1975, vol. 27, p. 156.
250. Когё дзайрё, Eng. Mater., 1975, vol. 23, N 6, p. 64; РЖХим, 1976, 1С354.
251. Mod. Plast. Int., 1976, vol. 6, N 1, p. 64.
252. *Танака Н.* — Кагаку коздё, Chem. Fact., 1976, vol. 20, N 7, p. 61.
253. *Korshak V. V., Sosin S. L.* — In: Organometal. Polym. Symp., New Orleans, La, 1977. N. Y. etc, 1978, p. 25; РЖХим, 1979, 22С221.
254. Pat. 3238185 (USA), 1966; цит. по [8а, р. 210].
255. Pat. 3350369 (USA), 1967; цит. по [8а, р. 208].
256. *Коршак В. В., Сосин С. Л., Алексеева В. П.* — ДАН СССР, 1960, т. 132, № 2, с. 360.
257. *Mark H. F.* — Chimia, 1964, vol. 18, N 8, p. 270.
258. *Сосин С. Л., Жигач А. Ф., Антипова Б. А.* и др. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1972, т. 14, № 1, с. 42.
259. *Толстых Л. И.* Исследование сополимеризации ферроценилацетилена с изопреном: Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1974. Машинопись.
260. А. с. 248213 (СССР) / Самойлов С. М., Зимакова Е. А., Монастырский В. Н. Заявл. 23.10.67; Опубл. в Б. И., 1973, № 31.
261. *Богомазова Н. В., Лещенко С. С., Соболева Н. С., Карпов В. Л.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1978, т. 20, № 5, с. 340.
262. *George M. N., Hayes G. F.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, N 2, p. 475.
263. А. с. 384837 (СССР) / Зимакова Е. А., Чернышев Е. А., Лизина В. Н. и др. Заявл. 28.06.71; Опубл. в Б. И., 1973, № 25.
264. *Самойлов С. М., Монастырский В. Н., Жигач А. Ф.* — Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18, № 4, с. 731.

265. *George M. N., Hayes G. F.* — Makromol. Chem., 1976, vol. 177, N 2, p. 399.
266. *Gal A., Cais M., Kohn D. N.* — J. Polym. Chem. Ed., 1978, vol. 16, N 1, p. 71.
267. *Сайкина З. Ф., Сосин С. Л., Копылов В. В.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1976, т. 18, № 11, с. 843.
268. *Сайкина З. Ф., Копылов В. В.* — Сб. тр. Моск. инж.-строит. ин-та, 1977, № 108, с. 128.
269. *Simionescu C., Lixandru T., Tâtaru L.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 113, N 1, p. 23.
270. *Brown S. P.* — STAR, 1972, vol. 10, N 3, ref. 72-12077.
271. *Pittman C. U., Jr., Lai J. C., Vanderpool D. P.* et al. — Macromolecules, 1970, vol. 3, N 6, p. 746.
272. *Brown S.* — STAR, 1975, vol. 13, N 19, ref. 30001.
273. *Brown S.* — Ibid., N 9, ref. 17519.
274. Pat. 52-91094 (Jap.); РЖХим, 1978, 9С392П.
275. Pat. 110890 (DDR); РЖХим, 1976, 9Н126П.
276. Pat. 3560429 (USA); C. A., 1971, vol. 74, 100490.
277. *Bilow N., Rosenberg H.* — J. Polym. Sci. A-1, 1969, vol. 7, N 9, p. 2689.
278. Pat. 3640959 (USA); РЖХим, 1973, 1С369П.
279. *Rosenberg H., Bilow N.* — Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap., 1971, vol. 31, N 2, p. 317; C. A., 1973, vol. 79, 79674.
280. *Ерофеев Б. В., Мойсейчук К. Л.* — Пласт. массы, 1977, № 12, с. 18.
281. Pat. 1214546 (France); Bulletin Officiel de la Propriété Industriéle, 1959, N 3945, 10928.
282. *Faweett N. C., Anderson D. R., Cassidy P. E.* — US Atom Energy Comm., 1967, SC-DC-67-2060; Nucl. Sci. Abstr., 1968, vol. 22, p. 6218, C. A., 1968, vol. 69, 20109.
283. Pat. 3232890 (USA), 1966; РЖХим, 1967, 13С303П.
284. Pat. 3371128 (USA), 1968; РЖХим, 1969, 14С320П.
285. *Старкова А. Н., Шапиро Е. И., Кириленко Ю. К.* и др. — Журн. прикл. химии, 1972, т. 45, с. 447.
286. *Слатина С. Д., Кириленко Ю. К., Вольф Л. А.* и др. — Там же, с. 446.
287. Методы получения мономеров, промежуточных продуктов и полимеров из нефтехимического сырья / Тр. МИНХиГП им. И. М. Губкина. М., 1970. 240 с.
288. А. с. 348650 (СССР) / Бочков Г. И., Борщова И. И., Вольф Л. А. и др. Заявл. 11.09.69; Опубл. в Б. И., 1972, № 25.
289. *Полищук Б. О., Полищук Л. Б., Вольф Л. А.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974, т. 17, с. 1743.
290. А. с. 339601 (СССР) / Вольф Л. А., Полищук Б. О., Котецкий В. В. и др. Заявл. 27.07.70; Опубл. в Б. И., 1972, № 17.
291. Pat. 51-11680 (Jap.), 1976; РЖХим, 1977, 7С348П.
292. Pat. 51-12680 (Jap.), 1976; РЖХим, 1977, 7С347П.
293. *Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Гусев С. С.* и др. — В кн.: II Междунар. симпоз. по хим. волокнам «Технология хим. волокон». Секция 2, Калинин, 1977. Препринт. Мытищи (Моск. обл.). 1977, с. 21; РЖХим, 1977, 23Т480.
294. *Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1979, т. 20, № 9, с. 713.
295. *Воронина М. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* и др. — Там же, 1969, т. 11, № 12, с. 882.
296. *Несмеянов А. Н., Рубинштейн А. М., Слонимский Г. Л.* и др. — ДАН СССР, 1961, т. 138, № 1, с. 125.
297. *Каримов Ю. С., Щеголев И. Ф.* — Там же, 1962, т. 146, № 6, с. 1370.
298. *Сосин С. Л., Коршак В. В., Алексеева В. П.* — Там же, 1963, т. 149, с. 327.
299. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Паталах И. И.* и др. — Там же, с. 856.
300. *Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Парини В. П.* — Высокомолекуляр. соединения, 1963, т. 5, с. 330.
301. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Соколинская Т. А.* и др. — В кн.: Нефтехимия, переработка нефти и газа / Тр. МИНХ и ГП им. И. М. Губкина; М., 1963, вып. 44, с. 13.
302. *Paushkin Ya. M., Polak L. S., Vishnyakova T. P.* et al. — J. Polim. Sci. C, 1964, p. 1481.
303. *Паушкин Я. М., Полак Л. С., Вишнякова Т. П.* и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1964, т. 6, с. 545.
304. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М.* — Там же, 1966, т. 8, с. 181.
305. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лунин А. Ф., Низова С. А.* — В кн.: Органические полимерные полупроводники / Тр. МИНХиГП им. И. М. Губкина. М., 1969, № 3, с. 68.
306. *Саното К.* — Сейсан то гидзюцу, Prod. and Techn., 1973, vol. 25, N 9, p. 14; РЖХим, 1974, 13В51.
307. Pat. 55767 (RSR), 1973; РЖХим, 1975, 11С311.
308. Pat. 63714 (RSR); РЖХим, 1979, 10С235П.
309. *Simionescu C., Lixandru T., Mazilu I.* et al. — Chem. žvest., 1974, sv. 28, N 6, s. 810.

310. *Pittman C. U., Jr., Sasaki Y., Grube P. L.* — J. Macromol. Sci. A, 1974, vol. 8, N 5, p. 923.
311. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения, 1965, т. 7, № 4, с. 713.
312. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Шабашова Р. П.* — Там же, 1967, т. 9, № 1, с. 144.
313. Pat. 77-91093 (Jap.); C. A., 1977, vol. 87, 185493.
314. Pat. 52-91095 (Jap.); РЖХим, 1978, 12С241П.
315. Pat. 52-14268 (Jap.); РЖХим, 1978, 8С389П.
316. *Asahara T., Seno M., Mitsuhashi K., Ichikawa Y.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, N 1, p. 207.
317. *Carraher C. E.* — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, vol. 19, N 1, p. 523.
318. *Izumi H.* — Мацусита дэнко гихо. Matsushita Elec. Works Techn. Rept., 1974, № 9, p. 21; РЖХим, 1975, 22С390.
319. *Соколинская Т. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения, 1967, т. 9, с. 237.
320. *Carraher Ch. E., Jr., Christensen M. J.* — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1976, vol. 17, p. 530.
321. Pat. 74119940 (Jap.), 1974; C. A., 1975, vol. 83, 29552.
322. Pat. 50-33 (Jap.), 1975; РЖХим, 1975, 18Н186П.
323. *Cowan D. O., Park J., Pittman Ch. U., Jr.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 5110.
324. *Cowan D. O., LeVanda C., Park J., Kaufman F.* — Accounts Chem. Res., 1973, vol. 6, p. 1.
325. *Pittman C. U., Jr., Yukihiko S., Mukherjee T. K.* — STAR, 1975, vol. 13, N 9, ref. 28126.
326. *Pittman C. U., Jr., Sasaki Y., Mukherjee T. K.* — Chem. Lett., 1975, p. 383.
327. *Pittman C. U., Jr., Surynarayanan B., Sasaki Y.* — In: Inorg. Compounds Unusual Propertees. Washington, D. C., 1976, p. 46.
328. *Pittman C. U., Jr., Grube P. L.* — J. Appl. Polym. Sci., 1974, vol. 18, p. 2269.
329. *Pittman C. U., Jr., Surynarayanan B.* — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 7916.
330. *Byrd N. R., Sheratte M. B.* — STAR, 1975, vol. 13, p. 1095.
331. *Senturia S. D.* — STAR, 1975, vol. 13, N 11, ref. 19443.
332. *Adam M., Cais M.* — Isr. J. Chem., 1968, vol. 6, p. 63; РЖХим, 1969, 7Б620.
333. Pat. 3352888 (USA); цит. по [8a, p. 266].
334. А. с. 311924 (СССР) / Махсумов А. Г., Сафаев А., Насриддинов Т. Ю. Заявл. 5.8.68; Опубл. в Б. И., 1971, № 25.
335. *Ritsko J. J., Nielsen P., Miller J. S.* — J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, N 2, p. 687.
336. *Bradley A., Hammes J. R.* — J. Electrochem. Soc., 1963, vol. 110, N 1, p. 15.
337. Pat. 74-119931 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 52413.
338. *Thibodeaux D. P., Baril A.* — Text. Res. J., 1972, vol. 42, N 2, p. 106.
339. Pat. 3819583 (USA); РЖХим, 1976, 2С390П.
340. Pat. 76-97797 (Jap.); C. A., 1977, vol. 86, 82865.
341. *Schneider R. S.* — J. Polym. Sci. C, 1970, N 29, p. 27.
342. Mater. plast. ed elast., 1970, vol. 36, N 5, p. 499; РЖХим, 1970, 24С305.
343. *Sonocashira K., Hagihara N.* — Kagaku to kogio, Chem. and Chem. Ind., 1979, vol. 32, N 4, p. 229.
344. Pat. 2441961 (BRD); C. A., 1975, vol. 83, 29201.
345. Pat. 74-119200 (Jap.); C. A., 1975, vol. 82, 172017.
346. Pat. 74-119936 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 12399.
347. Pat. 74-119939 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 29357.
348. Pat. 75-49341 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 132694.
349. *Несмеянов А. Н., Коршак В. В., Воеводский В. В.* и др. — ДАН СССР, 1961, т. 137, № 6, с. 1370.
350. *Phadke S. D.* — Thin Solid Films, 1978, vol. 48, N 3, p. 319.
351. Pat. 74-119937 (Jap.), 1974; C. A., 1975, vol. 83, 12400.
352. Pat. 74-128052 (Jap.), 1974; C. A., 1975, vol. 82, 157240.
353. Pat. 74-128053 (Jap.), 1974; C. A., 1975, vol. 82, 157612.
354. Pat. 75-49344 (Jap.), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 132692.
355. Pat. 75-49345 (Jap.), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 132691.
356. Pat. 75-49346 (Jap.), 1975; C. A., 1975, vol. 83, 132690.
357. Pat. 3956420 (USA), 1976; РЖХим, 1976, 24Т88П.
358. Pat. 55-8544 (Jap.), РЖХим, 1981, 10Т86П.
359. *Kato H., Maekawa N., Fujita H.* — Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom., 1964, p. 229; C. A., 1977, vol. 86, 57959.
360. *Кассиди Г. Дж., Кун К. А.* Окислительно-восстановительные полимеры: (Редокс-полимеры). Л.: Химия, 1967. 270 с.
361. Оксредметрия / Под ред. Никольского Б. П., Пальчевского В. В. Л.: Химия, 1975. 304 с.
362. *Абакумова Р. А., Вишнякова Т. П., Голубева И. А.* и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1971, т. 13, с. 2049.
363. *Никольский Б. П., Вишнякова Т. П., Губин С. П.* и др. — ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 1149.

364. *Алиев Л. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 306.
365. *Fernandez-Refojo M., Cassidy H. G.* — J. Polym. Sci., 1959, vol. 40, p. 433.
366. *Sansoni B., Sigmund O.* — Angew. Chem., 1961, Bd. 73, S. 299.
367. *Sansoni B., Wiegand W.* — Talanta, 1970, vol. 17, p. 973.
368. Pr. nauk. wymiany redoksowej w metalurgii pierviast. rzadkich PWr., 1975, N 30.
369. *Пендин А. А., Лентьевская П. К., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1968, т. 183, № 1, с. 122.
370. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964. 332 с.
371. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лунин А. Ф.* и др. — Пром-сть синтет. каучука: Науч.-техн. сб. 1966, т. 2, с. 16.
372. А. с. 228938 (СССР) / Бейнаравичуте З. А., Кряучюнос И. И. Заявл. 1.08.66; Опубл. в Б. И., 1968, № 32.
373. А. с. 255551 (СССР) / Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Коридзе А. А. и др. Заявл. 23.10.67; Опубл. в Б. И., 1969, № 33.
374. А. с. 341810 (СССР) / Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Шершун В. Г., Соколов А. Н. Заявл. 2.08.70; Опубл. в Б. И., 1972, № 19.
375. *Каракозова Е. И., Ратнер Д. М., Паушкин Я. М.* и др. — ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 97.
376. *Каракозова Е. И.* — В кн.: Нефть и газ. М.: МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1972, с. 243; РЖХим, 1973, 4С201.
377. *Каленников Е. А., Юран В. С., Паушкин Я. М., Переверзев А. Е.* — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1975, № 3, с. 57.
378. *Karakozova E. I., Karmilova L. V., Paushkin Ya. M., Enikolopyan N. S.* — Croat. chem. acta, 1975, knj. 47, s. 9.
379. *Ганиева М. Ф., Алиева Р. А., Алиева И. М., Парсегова И. Е.* — В кн.: Материалы научно-технической конференции молодых ученых-химиков АзССР. Баку, 1974, с. 68; РЖХим, 1975, 14А14К.
380. *Каленников Е. А., Юран В. С., Соловьева Л. В.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, № 1057/76; РЖХим, 1977, 8С164.
381. *Ткаченко Т. И., Корецкая Л. С., Денисенко А. И.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 2, с. 29.
382. А. с. 539915 (СССР) / Цветков О. Н., Белов П. С., Коренев К. Д. и др. Заявл. 24.11.75; Опубл. в Б. И., 1976, № 47.
383. Pat. 74-119932 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 29108.
384. Pat. 74-119941 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 29553.
385. *Каленников Е. А., Огневская Т. Е., Митрохина Т. Н.* и др. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 1, с. 58.
386. *Каленников Е. А., Дашевская Р. И.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, № 1064/77; РЖХим, 1977, 9Т376.
387. Pat. 3383314 (USA), 1968; Official Gazette, 1968, vol. 850, N 2, p. 558.
388. Pat. 657880 (Belg.), 1965; С. А., 1966, vol. 64, 15663.
389. Pat. 1588153 (France), 1969; Bulletin Officiel de la Propriete Industrielle, 1970, N 15.
390. Pat. 3655606 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 1С348П.
391. Pat. 74119998 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 99385.
392. *Високинскас А. А.* — Тр. Лит. НИИ текстил. пром-сти, 1976, т. 4, с. 137; РЖХим, 1977, 2Т786.
393. *Високинскас А. А.* — Там же, с. 141; РЖХим, 1977, 2Т787.
394. А. с. 317658 (СССР); Опубл. в Б. И., 1971, № 31.
395. Pat. 1395655 (Gr. Brit.), 1975; Abridgments of Specifications, 1975, N 4496.
396. *Кобзова Г. И., Тубанская Г. С.* — Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, № 4, с. 26; РЖХим, 1970, 20П213.
397. *Morris D. R., Rockett B. W.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 35, p. 179.
398. Chem. Eng. News, 1961, vol. 39, N 38, p. 51.
399. *Бейноравичуте З. А.* — В кн.: Материалы Всесоюз. симпозиума по вопросам производства и применения труб и деталей трубопроводов из полиэтилена. Вильнюс, 1966, с. 125; РЖХим, 1967, 12С394.
400. *Kaikariene Z.* — In: Polim. Mater. Ikh Issled., Mater. Respub. Nauch.-Tekh. Konf., 12th, 1971, 57; С. А., 1973, vol. 78, 73020.
401. А. с. 732322 (СССР) / Даукшайте Л. А., Кайкарене З. А., Вильчевская В. Д., и др. Заявл. 26.03.73; Опубл. в Б. И., 1980, № 17.
402. *Каленников Е. А., Юран В. С., Дашевская Р. И., Белявская Л. Я.* — Химия и хим. технология (Минск), 1979, № 14, с. 90.
403. А. с. 533613 (СССР) / Каленников Е. А., Соколов А. Н., Сосин С. Л., Юран В. С. Заявл. 03.01.74; Опубл. в Б. И., 1976, № 40.
404. А. с. 528318 (СССР) / Каленников Е. А., Юран В. С., Заявл. 0.6.01.75; Опубл. в Б. И., 1976, № 34.
405. *Каленников Е. А., Соколов А. Н., Юран В. С.* — Химия и хим. технология (Минск), 1977, № 12, с. 94.

406. А. с. 531825 (СССР) / Каленников Е. А., Соколов А. Н., Паушкин Я. М. и др. Заявл. 18.05.73; Опубл. в Б. И., 1976, № 38.
407. *Балакирева С. Д., Каленников Е. А., Лосев Ю. П.* — В кн.: Химия и химическая технология в текстильной и легкой промышленности. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1977, с. 26; РЖХим. 1978, 24Т323.
408. А. с. 533614 (СССР) / Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Туркина Л. В., и др. Заявл. 06.03.74; Опубл. в Б. И., 1976, № 40.
409. *Каленников Е. А., Соколов А. Н., Юран В. С., Паушкин Я. М.* — ДАН БССР, 1977, т. 21, № 4, с. 329.
410. *Соколов А. Н., Вишнякова Т. П., Коридзе А. А.* и др. — Там же, 1971, т. 15, № 11, с. 1010.
411. А. с. 248200 (СССР) / Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Соколинская Т. А., и др. Заявл. 10.12.69; Опубл. в Б. И., 1969, № 23.
412. Pat. 3437634 (USA); С. А., 1969, vol. 70, 115727.
413. *Вишнякова Т. П., Толстых Л. И., Игнатьева Г. М.* и др. — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 4, с. 853.
414. Pat. 3222373 (USA), 1965; РЖХим, 1967, 14Н225П.
415. Pat. 3461287 (USA), 1969; С. А., 1969, vol. 71, 81541.
416. *Pittman C. U., Jr., Voges R. L., Jones W. R.* — Macromolecules, 1971, vol. 4, p. 291.
417. Pat. 3313835 (USA), 1967; цит. по [8а, р. 143].
418. Pat. 3324157 (USA), 1967; цит. по [8а, р. 221].
419. Pat. 3410883 (USA), 1968; С. А., 1969, vol. 71, 13149.
420. Pat. 3414597 (USA), 1968; цит. по [8а, р. 140].
421. Pat. 1396271 (France); С. А., 1965, vol. 63, 3077.
422. Pat. 1396274 (France); С. А., 1965, vol. 63, 1820.
423. Pat. 1398255 (France); Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1965, N 19, p. 6091.
424. А. с. 403702 (СCCСР) / Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Крутько Э. Т. и др. Заявл. 25.08.72; Опубл. в Б. И., 1973, № 43.
425. *Воложин А. Н., Верховодка Л. Ю., Розмыслова А. А., Паушкин Я. М.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1977, т. 19, № 8, с. 593.
426. *Sànchez G. Weill G., Knoesel R.* — Makromol. Chem., 1978, Bd. 179, N 1, S. 131.
427. *Tarr A. M., Wiles D. M.* — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 2725.
428. Pat. 3287314 (USA), 1966; С. А., 1967, vol. 66, 29600.
429. Pat. 3321501 (USA), 1967; цит. по [8а, р. 142].
430. *Schmit R. G., Hirt R. C.* — J. Appl. Polym. Sci., 1963, vol. 7, p. 1567.
431. *Newland G. C., Lappin G. R.* — Def. Publ. US Pat. Off. 666502; С. А., 1969, vol. 71, 31044.
432. Pat. 74-119880 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 82, 141133.
433. *Даушкайте Л. А., Кайкарене З. А., Кочеткова И. С.* и др. — В кн.: Полимерные материалы и их исследование: Материалы 13-й респ. науч.-техн. конф. Вильнюс, 1973, вып. 13, с. 79; РЖХим, 1973, 23С305.
434. А. с. 530893 (СССР) / Каленников Е. А., Юран В. С., Устименко Т. Н. Заявл. 11.11.74; Опубл. в Б. И., 1976, № 37.
435. Pat. 74-119879 (Jap.), 1974; С. А., 1975, vol. 83, 11466.
436. *Gal A., Cais M., Kohn D. H.* — J. Appl. Polym. Sci., 1978, vol. 22, N 12, 3449.
437. *Соколов А. Н., Гольман Л. П., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М.* — ДАН БССР, 1975, т. 19, с. 244.
438. *Соколов А. Н., Исаеня Л. А.* — В кн.: Синтетические и природные полимерные материалы. Минск, 1974, с. 129; РЖХим, 1975, 8Т68.
439. *Pittman C. U., Jr., Hanes R. M.* — J. Paint. Technol., 1973, vol. 45, N 582, p. 78.
440. Pat. 3426053 (USA), 1966; цит. по [8а, р. 119].
441. Pat. 3432533 (USA), 1969, РЖХим, 1970, 12Н229П.
442. *Krotoszynski B. K.* — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 2220.
443. Pat. 3975289 (USA); Official Gazette, 1976, vol. 949, N 3, p. 1115.
444. Pat. 4025541 (USA); Official Gazette, 1977, vol. 958, N 4, p. 1687.
445. *Fanner D. B., Miller I. S., Rice M. J., Ritsko J. J.* — Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1980, vol. 21, p. 5835; РЖХим, 1981, 4В622.
446. *Thompson L. F.* — J. Electrochem. Soc., 1975, vol. 122, N 1, p. 108.
447. *Каленников Е. А., Паушкин Я. М., Туркина Л. В.* и др. — ДАН БССР, 1976, т. 20, № 8, с. 717.
448. *Helbert J. N., Caplan P. J., Poindexter E. H.* — J. Appl. Polym. Sci., 1977, vol. 21, N 3, p. 797.
449. *Neuse E. W., Koda K., Carter E.* — Makromol. Chem., 1965, Bd. 84, S. 213.
450. *Гулимов В. И.* — В кн.: Проблемы поиска, разведки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений: Тр. 3-й Моск. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов. М., 1978, с. 78. Рукопись деп. в ВНИИЭгазпром 3.08.79, № 111/28М; РЖХим, 1980, 1С303.
451. *Слатина С. Д., Калинина Т. Н., Вольф Л. А.* и др. — Сб. науч. тр. Ленингр. ин-та текстил. и легк. пром-сти, 1973, т. 14, ч. 1, с. 103; РЖХим, 1974, 3С974.
452. *Слатина С. Д., Кириленко Ю. К., Вольф Л. А.* и др. — Радиохимия, 1971, т. 13, № 5, с. 786.

453. *Nakagawa T.* — Sen-i gakkaishi; J. Soc. Fiber Sci. and Technol. Jap., 1973, vol. 29, N 4, P-137—P-143; РЖХим, 1973, 23С541.
454. *Каленников Е. А., Бочков Г. И., Кириленко Ю. К., Каушанский Д. А.* — Хим. волокна, 1974, № 2, с. 27.
455. *Старкова А. Н., Кириленко Ю. К., Шапиро Е. И.* и др. — Радиохимия, 1971, т. 13, № 5, с. 785.
456. А. с. 403702 (СССР) / Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Крутько Э. Т. и др. Заявл. 25.08.72; Опубл. в Б. И., 1973, № 43.
457. *Hormann H. H.* — Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1966, vol. 5, N 1, p. 92.
458. *Зеленкова Т. Н., Кондрашкина Н. И., Демченко П. П.* и др. — Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, № 12, с. 2741.
459. *Головчанский Е. М., Князев В. К., Шатов И. С.* — В кн.: Материалы 6-го Всесоюз. совещ. «Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические материалы, включая полимеры». Душанбе, 1979, с. 202; РЖХим, 1980, 9С167.
460. *Kryjszewski M., Mucha M.* — J. Polym. Sci.: Polym. Letters, Pt B, 1967, vol. 5, N 12, p. 1095.
461. Pat. 2325390 (BRD); C. A., 1974, vol. 80, 96757.
462. Pat. 3876598 (USA); Official Gazette, 1975, vol. 933, N 2, p. 846.
463. Pat. 2268050 (Fracne); РЖХим, 1977, 1Т871П.
464. *Kwei K.-P. S.* — J. Appl. Polym. Sci., 1968, vol. 12, p. 1543.
465. Pat. 1423697 (Gr. Brit.); РЖХим, 1976, 18Т466П.
466. Pat. 1382061 (Gr. Brit.); C. A., 1975, vol. 83, 116326.
467. Pat. 1382062 (Gr. Brit.); РЖХим, 1975, 24Т50П.
468. Pat. 2331676 (BRD); C. A., 1975, vol. 82, 171953.
469. Pat. 2277117 (France); РЖХим, 1977, 5Т189П.
470. А. с. 531826 (СССР) / Матвеева Е. Н., Бородулина М. З., Курженкова М. С., и др. Заявл. 28.03.75; Опубл. в Б. И., 1976, № 38.
471. *Зеленкова Т. Н., Кондрашкина Н. И., Пендин А. А.* и др. — Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, № 1, с. 165.
472. *Бородулина М. З., Зеленкова Т. Н., Кондрашкина Н. И.* и др. — В кн.: Новое в области синтеза и переработки полимеризационных пластмасс. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1977, с. 64; РЖХим, 1978, 12Т234.
473. А. с. 626101 (СССР) / Каленников Е. А., Юран В. С., Мардыкина Л. М. и др. Заявл. 25.04.77; Опубл. в Б. И., 1978, № 36.
474. *Бородулина М. З., Бугоркова В. С., Проворова Н. П.* и др. — Пласт. масы, 1978, № 7, с. 72.
475. *Зеленкова Т. Н., Пащенко Т. Е., Бородулина М. З.* и др. — Там же, № 8, с. 57.
476. А. с. 486680 (СССР) / Каленников Е. А., Туркина Л. В. Заявл. 15.10.73; Опубл. в Б. И., 1978, № 20.
477. *Каленников Е. А., Юран В. С.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, 23.1.79, № 2314/79; РЖХим, 1979, 9С214.
478. *Трофимова М. А., Калялин А. В., Пендин А. А.* и др. — Журн. прикл. химии, 1979, т. 52, № 12, с. 2767.
479. *Тарасова Н. А., Швагирева П. А., Беляцкая О. Н., Бородулина М. З.* — В кн.: Охрана окружающей среды при производстве пластмасс и гигиена применения пластмасс. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1978, с. 94; РЖХим, 1979, 16И559.
480. Pat. 2979482 (USA), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 18176.
481. *Тубянская Г. С., Кобзова Р. И., Опарина Е. М.* и др. — Пласт. массы, 1967, № 4, с. 37.
482. *Janin C., Bert M., Guyot A.* — J. chim. phis. et phys.-chim. biol., 1972, vol. 69, p. 810.
483. *Тубянская Г. С., Кобзова Р. И., Опарина Е. М.* и др. — Пласт. массы, 1969, № 10, с. 21.
484. *Тубянская Г. С., Кобзова Р. И., Опарина Е. М.* и др. — Журн. прикл. химии, 1970, т. 43, с. 1382.
485. Pat. 3350434 (USA), 1967; C. A., 1968, vol. 68, 49789.
486. Pat. 3390087 (USA), 1968; РЖХим, 1969, 21П269П.
487. *Соболевский М. В., Скороходов И. И., Дицент В. Е., Соболевская Л. В.* — В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов: Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. Тамбов: НИИХимполимер, 1970, вып. 4, с. 194.
488. *Дицент В. Е., Скороходов И. И., Терентьева Н. А., Золотарева М. Н.* — Там же, 1969, вып. 3, с. 192.
489. *Сиднев А. И., Кабанов Б. К., Зайцев В. А.* и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1971, т. 13, с. 2526.
490. *Сиднев А. И., Кабанов Б. К., Зайцев В. А.* и др. — В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов: Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. Тамбов, НИИХимполимер, 1970, вып. 4, с. 216.
491. *Collinson E., Dainton F. S., Gillis H.* — J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, p. 695.
492. *Blackburn R., Kabe A.* — Chem. Communs, 1966, p. 862.
493. Pat. 1116396 (BRD), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 6131.

494. Pat. 2831880 (USA), 1958; РЖХим, 1961, 6Л129.
495. Pat. 3002989 (USA), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 6255.
496. Pat. 3060215 (USA), 1962; РЖХим, 1966, 2С234П.
497. Pat. 3002927 (USA), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 6255.
498. Pat. 799067 (Gr. Brit.); 1958; C. A., 1959, vol. 53, 15094.
499. A. c. 189579 (СССР), 1966; Опубл. в Б. И., 1966, № 24.
500. Pat. 3759967 (USA), 1968, РЖХим, 1974, 17П258П.
501. A. c. 280478 (СССР), 1970; Опубл. в Б. И., 1970, № 28.
502. A. c. 309030 (СССР), 1971; Опубл. в Б. И., 1971, № 22.
503. Pat. 3036105 (USA), 1962; C. A., 1962, vol. 57, 16656.
504. Pat. 3010982 (USA), 1961; C. A., 1962, vol. 57, 2253.
505. Pat. 1456277 (France), 1966; C. A., 1967, vol. 66, 115812.
506. Pat. 1693165 (BRD), 1971; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1971, T. I, N 32.
507. Pat. 3649660 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 3Н124П.
508. Pat. 3745129 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 19Н135Н.
509. A. c. 414292 (СССР) / Соболевский М. В., Назарова Д. В., Воронаева Г. В. и др. Заявл. 30.12.70; Опубл. в Б. И., 1974, № 5.
510. Pat. 2986520 (USA), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 20417.
511. Pat. 3067223 (USA), 1962; РЖХим, 1965, 14П268П.
512. A. c. 327240 (СССР), 1972; Опубл. в Б. И., 1972, № 5.
513. Pat. 3422130 (USA), 1969; РЖХим, 1970, 120654П.
514. A. c. 276045 (СССР), 1971; Опубл. в Б. И., 1971, № 20.
515. Pat. 1245948 (Gr. Brit.), 1971; Abridgments of Specifications, 1971, C2, p. 566.
516. Pat. 3725175 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 5С592П.
517. Pat. 3748206 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 10С298П.
518. *Neuse E. W.* — J. Mater. Sci., 1972, vol. 7, p. 708.
519. Pat. 48-3224 (Jap.), 1973; РЖХим, 1974, 10256П.
520. A. c. 596602 (СССР) / Френкель Р. Ш. Заявл. 4.05.76; Опубл. в Б. И., 1978, № 9.
521. *Diaz B. A., Howard G. J.* — Makromol. Chem., 1981, Bd. 182, N 4, S. 1081.
522. Pat. 4072650 (USA); РЖХим, 1978, 24Т376П.
523. Pat. 4072652 (USA); C. A., 1978, vol. 88, 122243.
524. A. c. 625914 (СССР) / Валгин А. Д., Кутепов Д. Ф., Педеляев О. А., и др. Заявл. 15.10.75; Опубл. в Б. И., 1978, № 36.
525. *Floyd F. L.* — Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap., 1975, vol. 35, N 1, p. 251; C. A., 1977, vol. 86, 18443.
526. *Brand J. C. D., Snedden W.* — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, p. 894.
527. *Traverso O., Scandola F.* — Inorg. chim. acta. Revs., 1970, vol. 4, p. 493.
528. *Traverso O., Rossi R., Sostero S., Carassiti V.* — Mol. Photochem., 1973, vol. 5, p. 457.
529. *Koerner von Gustorf E., Köller H., Jun M.-J., Schenck G. O.* — Chem.-Ing.-Techn., 1963, Bd. 35, S. 591.
530. *Blackburn R., Shorthouse M. A.* — Radiat. Eff., 1970, vol. 3, p. 227.
531. *Koerner von Gusterf E., Krönert H., Köller H.* et al. — Ztschr. Naturforsch., 1964, Bd. 19b, S. 170.
532. *Tsubakiyama K., Fujisaki S.* — J. Polimer Sci. B, 1972, vol. 10, p. 341.
533. *Bamford C. H., Finch C. A.* — Ztschr. Naturforsch., 1962, Bd, 17b, S. 500.
534. *Bamford C. H.* — J. Polym. Sci. C, 1964, Pt 3, p. 1571.
535. *McGinnis V. D.* — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1974, vol. 15, p. 302.
536. Pat. 3702812 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 16С318П.
537. *Otsu T., Kubota S.* — Kobunshi kagaku, 1973, vol. 30, N 336, p. 211; РЖХим, 1973, 21С183.
538. *Imoto M., Oushi T., Tanaka T.* — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1974, vol. 12, p. 21.
539. *Imoto M., Oushi T., Tanaka T.* — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1974, p. 775; РЖХим, 1974, 20С234.
540. *Цунеока М.* и др. — В кн.: XXV ежегодная конференция Полимерного общества Японии. Токио, 30—31 мая 1976 г.: Тез. докл., Кобунси гаккай екосю, Токио, т. 25, № 1; РЖХим, 1977, 6С1.
541. *Imoto M., Ouchi T., Tanaka T.* — Nippon Kagaku Kaishi, 1974, N 4, p. 775; C. A., 1974, vol. 81, N 20, 121152.
542. *Ouchi T., Harai S., Imoto M.* — J. Macromol. Sci. A, 1977, vol. 11, N 2, p. 295.
543. *Ouchi T., Yamaguchi T., Imoto M.* — Kobunshi ronbunshu, 1980, vol. 37, N 9, p. 589.
544. *Tazuke S., Okamura S.* — J. Polym. Sci. A-1, 1968, vol. 6, p. 2907.
545. *Tsubakiyama K., Fujisaki S.* — J. Polym. Sci. B, 1972, vol. 10, N 5, p. 341.
546. *Bamford C. H., Blackie M. S., Finch C. A.* — Chem. Ind., 1962, N 40, S. 1763.
547. *Имото М.* — Сэттяку, Setschaku, Adhesion and Adhesives., 1977, vol. 21, N 3, p. 82.
548. *Ouchi T., Ogawa T., Imoto M.* — Kobunshi ronbunshu, 1976, vol. 33, N 10, p. 585. РЖХим, 1977, 8С121.
549. *Pittman C. U., Jr.* — Chem. Technol., 1971, p. 416; РЖХим, 1972, 3С110.
550. *Ouchi T., Taguchi H., Imoto M.* — J. Macromol. Sci. A, 1979, vol. 12, N 5, p. 719.
551. *Kubota S., Otsu T.* — Kobunshi ronbynshu, 1974, vol. 31, N 12, p. 759. РЖХим, 1975, 12С158.

552. *Tsunooka M., Tanaka M.* — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. Pt B, 1978, vol. 16, N 3, p. 119.
553. *Миноура Ю., Ри Т.* — Кагаку, 1975, т. 30, с. 663; РЖХим, 1976, 3С164.
554. *Kern W., Achon-Samblancat M.-A., Schulz R. C.* — Monatsh. Chem., 1957, Bd. 88, S. 763.
555. Pat. 852593 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1961, vol. 55, 11928.
556. *Lorkowski H.-J.* — Fortschr. chem. Forsch., 1967, Bd. 9, S. 207.
557. *Kaerigama K.* — Polymer, 1971, vol. 12, p. 422.
558. *Furukawa J., Fsuruta T.* — J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect., 1957, vol. 60, p. 802; C. A., 1959, vol. 53, 8692.
559. *Tinker A. J., George M. H., Barrie J. A.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1975. vol. 13, p. 2621.
560. *Kubota S., Otsu T.* — Kobunshu ronbunshu, 1976, vol. 33, p. 201; РЖХим, 1976, 18С159.
561. *Лорковский X. Д.* — Высокомолекуляр. соединения. 1973, т. 15, с. 314.
562. *Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. X.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 1, с. 43.
563. *Александров Ю. А., Колмаков А. О.* — ЖОХ, 1978, т. 48, № 7, с. 1653.
563. *Lorkowski H.-J., Wende A.* — Plast. und Kautsch., 1965, Bd. 12, S. 527.
565. *Lieske S., Thinius K.* — Ibid., 1973, Bd. 20, S. 673.
566. Pat. 37238 (DDR), 1965; Bekanntmach., 1965, Bd. 6, S. 259.
567. Pat. 39802 (DDR), 1965; C. A., 1966, vol. 64, 876.
568. Pat. 43976 (DDR), 1965; Bekanntmach., 1966, Bd. 7, S. 78.
569. *Lorkowski H.-J.* — Plast. und Kautsch., 1966, Bd. 13, S. 457.
570. *Lorkowski H.-J., Wende A.* — Ibid., S. 526.
571. Pat. 1901919 (BRD), 1970; C. A., 1970, vol. 73, 99569.
572. *Kleinert H., Sauer W.* — Plast. und Kautsch., 1969, Bd. 16, S. 50.
573. *Kleinert H.* — Ibid., 1970, Bd. 17, S. 182.
574. А. с. 394397 (СССР) / Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В. Заявл. 29.10.71; Опубл. в Б. И., 1973, № 34.
575. Polymery, 1975, wol. 20, N 5.
576. Pat. 39803 (DDR), 1965; Bekanntmach., 1965, Bd. 6, S. 447.
577. Pat. 3911049 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 12Т95П.
578. А. с. 241009 (СССР) / Венде А., Лорковски X. И. Заявл. 29.03.65; Опубл. в Б. И., 1969, № 13.
579. Pat. 3830876 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 12Г122П.
580. А. с. 443876 (СССР) / Скубин В. К., Редько В. П., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В. Заявл. 3.02.72; Опубл. в Б. И., 1974, № 35.
581. *Кутепов Д. Ф., Редько В. П., Скубин В. К.* — В кн.: Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений/Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1973, вып. 74, с. 123.
582. *Кутепов Д. Ф., Редько В. П., Скубин В. К., Мочалов В. Г.* — Там же, с. 126.
583. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В.* — Высокомолекуляр. соединения; Крат. сообщ., 1973, т. 15, с. 3.
584. *Редько В. П., Кутепов Д. Ф., Скубин В. К.* и др. — Пласт. массы, 1976, № 5, с. 11.
585. А. с. 491662 (СССР) / Скубин В. К., Редько В. П., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В. Заявл. 4.11.72; Опубл. в Б. И., 1975, N 42:
586. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Музыкантов В. Н.* — Пласт. массы, 1977, № 5, с. 42.
587. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф.* и др. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1980, т. 22, № 3, с. 222.
588. А. с. 484752 (СССР) / Воложин А. И., Анищенко Л. Ю., Прокопчук Н. Р. и др. Заявл. 23.07.73; Опубл. в Б. И., 1977, № 47.
589. А. с. 717087 (СССР) / Михайлов Г. Д., Самсонова Т. И., Соболева и др. Заявл. 5.04.77; Опубл. в Б. И., 1980, № 7.
590. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1977, т. 19, № 2, с. 118.
591. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* — ЖОХ, 1952, т. 22, с. 1152.
592. *Редько В. П., Скубин В. К., Кутепов Д. Ф., Перелыгин О. А.* — Пласт. массы, 1978, № 8, с. 73.
593. Pat. 54-41991 (Jap.); РЖХим, 1980, 2Т157П.
594. Pat. 4076742 (USA); C. A., 1978, vol. 88, 171056.
595. *Барамбойм Н. К., Соколова Л. П., Миронова Т. Ф.* и др. — Кожевенно-обувная пром-сть, 1981, № 4, с. 39.
596. *Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Власова И. Д., Бирюкова Г. И.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1968, т. 10, с. 452.
597. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Власова И. Д., Мачус Ф. Ф.* — ЖОХ, 1969, т. 39, с. 2379.
598. *Галкина М. Д., Сосин С. Л., Коршак В. В.* — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1973, т. 15, с. 164.
599. *Сосин С. Л., Галкина М. Д., Коршак В. В.* — Там же, с. 373.
600. Pat. 46-800 (Jap.); РЖХим, 1973, 21С403П.

601. Pat. 47-26396 (Jap.); РЖХим, 1974, 13С449П.
602. Pat. 47-31719 (Jap.); РЖХим, 1973, 22С472П.
603. Pat. 3705129 (USA); РЖХим, 1973, 21С405П.
604. Pat. 47-32318 (Jap.) РЖХим, 1974, 5С519П.
605. Pat. 47-26395 (Jap.); РЖХим, 1974, 13С345П.
606. Pat. 72-06430 (Jap.), 1972; C. A., 1972, vol. 77, p. 49448.
607. Pat. 1276688 (Gr. Brit), 1972; РЖХим, 1973, 5Н19П.
608. Pat. 48-25414 (Jap.), 1973; РЖХим, 1974, 12С233П.
609. Pat. 3412079 (USA), 1968; Official Gazette, 1968, vol. 856, N 3, p. 904.
610. Pat. 3718637 (USA), 1973; РЖХим, 1974, 1С247П.
611. Pat. 3855040 (USA), 1974; РЖХим, 1975, 21С515П.
612. Pat. 2416013 (BRD), 1973; C. A., 1975, vol. 82, 44319.
613. Pat. 2223394 (France), 1974; Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1974, N 48.
614. Pat. 3450648 (USA), 1969; РЖХим, 1970, 15С920П.
615. *Britain J. W., Gemeinhardt P. G.* — J. Appl. Polym. Sci., 1970, vol. 4, p. 207.
616. А. с. 371260 (СССР) / Коршак В. В., Дацкевич Л. А., Давыдова Л. В., Фам Тхи Туэт. Заявл. 19.11.60; Опубл. в Б. И., 1973, № 12.
617. *Коршак В. В., Дацкевич Л. А., Фам Тхи Туэт.* — Пласт. массы, 1971, № 12, с. 11.
618. *McManus S. P., Bruner H. S., Coble H. D.* — US Nat. Techn. Inform. Serv. A. D. Rep. 1973, N 759960; C. A., 1973, vol. 79, 116025.
619. А. с. 317682 (СССР) / Колесников Г. С., Дацкевич Л. А., Фам Тхи Туэт, Устинова Л. С. Заявл. 25.11.69; Опубл. в Б. И., 1971, № 31.
620. Pat. 2943073 (USA), 1960; C. A., 1960; vol. 54, 23404.
621. Pat. 2868751 (USA), 1959; Officiel Gasette, 1959, vol. 738, p. 493.
622. *Лосев Ю. П., Паушкин Я. М., Савостеенко Е. С., Новиков Л. С.* — ДАН БССР, 1975, т. 19, с. 147.
623. *Tinker A. J., George M. H., Barrie J. A.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1975, vol. 13, p. 2005.
624. Pat. 55-66906; РЖХим, 1981, 18С358П.
625. *Liogon'ky B. I., Matnishian H. A., Alexanyan R. Z.* et al. — In: Prepp. Short Comm. IUPAC Makro Mainz., vol. 3, S. I, s. a., p. 1592; РЖХим, 1980, 15С177.
626. *Kaeriyama K.* — Makromol. Chem., 1974, Bd. 175, S. 2285.
627. *Simionescu C., Mazilu I.* — Rev. roum. chim., 1977, vol. 22, N 5, p. 753.
628. *Несмеянов А. Н.* Химия ферроцена. — Избр. тр. М.: Наука, 1969, с. 34.
629. *Perevalova E. G., Nikitina T. V.* — Organometal. React. 1972, vol. 4, p. 163.
630. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В.* — ДАН СССР, 1963, т. 149, с. 1354.
631. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е.* — Там же, 1970, т. 194, с. 1332.
632. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е., Бусев С. А.* — Там же, 1972, т. 204, с. 616.
633. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* и др. — Там же, 1964, т. 155, с. 1130.
634. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* — Там же, 1963, т. 152, с. 1358.
635. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И.* и др. — Там же, 1967, т. 173, с. 589.
636. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Зольникова Г. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1694.
637. *Ali L. H., Cox A., Kemp T. J.* — Chem. Communs, 1972, p. 265.
638. *Bozak R. E., Javaheripour H.* — Chem. and Ind., 1973, p. 696.
639. *Ali L. H., Cox A., Kemp T. J.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 1468.
640. *Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н.* — ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 1393.
641. *Нефедов В. А.* — ЖОХ, 1968, т. 36, с. 1508.
642. *Trifan D. S., Nicholas L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 2746.
643. *Pauson P. L., Knox G. R., Munro J. D., Osgerby J. M.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, S. 37.
644. *Osgerby J. M., Pauson P. L.* — J. Chem. Soc., 1961, p. 4604.
645. *McVey S., Morrison I. G., Pauson P. L.* — Ibid., 1967, p. 1847.
646. *Pauson P. L., Sandhu M. A., Watts W. E.* et al. — Ibid., p. 1851.
647. *Несмеянов А. Н., Леонова Е. В., Кочеткова Н. С., Головлева Л. Я.* — ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 1070.
648. *Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Кочеткова Н. С., Цургозен Л. А.* — Там же, 1965, т. 160, с. 137.
649. *Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Федин Э. И.* и др. — Там же, 1967, т. 177, с. 586.
650. *Brown A. D., Jr., Reich H.* — J. Org. Chem., 1970, vol. 35, p. 1191.
651. *Watt G. W., Baue L. J.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol. 26, p. 2099.
652. *Schieferstein L.* Diss. Dokt. Naturwiss. Abt. Chem. Ruhr-Univ. Bochum. 1978. 106 S.; РЖХим, 1979, 7Б146.
653. *Murr N. E., Chaloyard A., Laviron E.* — Nouv. J. Chem., 1978, vol. 2, N 1, p. 15.
654. *El Murr N., Chaloyard A.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 193, N 3, p. C60.
655. *Gauthier G. J.* — Chem. Communs, 1969, N 13, p. 690.
656. *Langheim D., Wenzel M.* — J. Labelled Compounds, 1973, vol. 9, N 2, p. 291.

657. *Langheim D., Wenzel M., Nipper E.* — Chem. Ber., 1975, Bd. 108, N 1, S. 146.
658. Pat. 2246460 (BRD); C. A., 1974, vol. 81, 13651.
659. *Schneider M., Wenzel M., Riesselmann B.* — J. Labelled Compounds and Radiopharm., 1978, vol. 15, p. 295.
660. *Stadlbauer E. A., Nipper E., Wenzel M.* — Ibid., 1977, vol. 13, N 4, p. 491.
661. *Hoffmann K., Riesselmann B., Wenzel M.* — Ibid., 1980, vol. 17, N 3, p. 421.
662. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Болесова И. Н.* — ДАН СССР, 1963, т. 149, № 3, с. 615.
663. *Nesmeyanov A. N., Vol'kenau N. A., Bolesova I. N.* — Tetrahedron Letters, 1963, N 25, p. 1725.
664. *Волькенау Н. А.* — В кн.: Методы элементоорганической химии. π-Комплексы переходных металлов с диенами, аренами, соединения с σ-связью М—С. М.: Наука, 1976. Гл. 2.
665. *Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Болесова И. Н., Полковникова Л. С.* — Координац. химия, 1975, т. 1, № 9, с. 1252.
666. *Суворова О. Н., Домрачев Г. А., Разуваев Г. А.* — ДАН СССР, 1968, т. 183, № 4, с. 850.
667. *Sell F., Sperber V.* — Angew. Chem., 1968, Bd. 80, N 1, S. 38.
668. *Жорин В. А., Нефедов А. К., Линский В. А.* и др. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 598.
669. *Richards J. H.* — J. Paint Technol., 1967, vol. 39, N 513, p. 569.
670. *Richards J. H., Pisker-Trifunac N.* — Ibid., 1969, vol. 41, N 533, p. 363.
671. *Koerner von Gustorf E., Grevels F.-W.* — Fortschr. chem. Forsch., 1969, Bd. 13, N 2, S. 366.
672. *Sugimori A., Akiyama T.* — Kagaku no ryuiki, J. Jap. Chem., 1977, vol. 31, N 12, p. 1114.
673. *Traverso O., Scandola F., Carassiti V.* — Inorg. chim. acta, 1972, vol. 6, N 3, p. 471.
674. *Nakahira T., Minami C., Iwabuchi S., Kojima K.* — Makromol. Chem., 1979, vol. 180, N 9, p. 2245.
675. *Pènigault E., Braun A. M., Faure J.* — Compt. rend. C, 1976, vol. 283, N 15, p. 655.
676. *Scandola F.* — Ann. Univ. Ferrara. Sez. Y, 1974, vol. 3, N 11, p. 85; РЖХим, 1975, 6Б1423.
677. *Carassiti V., Bignozzi C. A., Scandola F.* — Atti Accad. sci. ist. Bologna. Cl. sci. fis. Rend., 1976/1977, vol. 4, N 1, p. 123; РЖХим, 1978, 21Б1370.
678. *Görner H.* — J. Photochem., 1980, vol. 13, N 4, p. 269.
679. *Vikesland J. P., Wilkinson F.* — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 2, 1977, vol. 73, N 8, p. 1082.
680. *Wridhton M., Pdundsap L., Morse D. L.* — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, N 1, p. 66.
681. *Traverso O., Rossi R., Magon L.* et al. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1978, N 6, p. 569.
682. *Ohno T., Lichtin N. N.* — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, N 14, p. 4636.
683. *Tamura Sh.-i., Kokuchi K., Kokukun H., Weller A.* — Ztschr. phys. Chem. (BRD), 1980, Bd. 121, N 2, S. 165.
684. *Fry A. J., Liu R. S. H., Hammond G. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, N 21, p. 4781.
685. *Gilbert A., Kelly J. M., Koerner von Gustorf E.* — Mol. Photochem., 1974, vol. 6, N 2, p. 225.
686. *Kikuchi M., Kikuchi K., Kokubun H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 47, p. 1331.
687. *Cowan D. O., Koziar J. C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 249.
688. *Farmilo A., Wilkinson F.* — Chem. Phys. Letters, 1975, vol. 34, p. 575.
689. *Kikuchi K., Kokubun H., Kikuchi M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 1378.
690. *Koziar J. C., Cowan D. O.* — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 1001.
691. *Görner H., Schulte-Frohlinde D.* — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, Bd. 81, N 8, S. 713.
692. *Görner H., Schulte-Frohlinde D.* — J. Photochem., 1978, vol. 8, N 2, p. 91.
693. *Miyazawa Y., Hasegawa R., Tobita E.* et al. — Chem. Letters, 1977, N 10, p. 1155.
694. *Falk H., Neufingerl F.* — Monatsh. Chem., 1979, Bd. 110, N 5, S. 1255.
695. *Sànchez G., Knoesel R., Weill G.* — Europ. Polym. J., 1978, vol. 14, N 7, p. 485; РЖХим 1979, 1С308.
696. *Herkstroter W. G.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, N 15, p. 4161.
697. *Pac C., Mizuno K., Sakurai H.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, vol. 51, N 1, p. 329.
698. *East D. S. R., McMurry B. H., Talekar R. R.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1976, N 4, p. 433.
699. *McMurry T. B. H., Talekar R. R.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I, 1976, N 4, p. 442.
700. *Wilkinson F.* — Pure and Appl. Chem., 1975, vol. 41, N 4, p. 661.
701. *Kikuchi K.* — Kagaku, Chemistry (Jap.), 1976, vol. 31, N 1, p. 59.
702. *Hrdlovic P., Lukas I., Monasek Z.* — Chem. zvěst., 1972, sv. 26, N 5, s. 433.
703. *Costanzo L. L., Chiacchio U., Giuffrida S., Condorelli G.* — J. Photochem., 1980, vol. 13, N 1, p. 83.
704. *Mayo P., Sydnes L. K., Wenska G.* — Chem. Communs, 1979, N 11, p. 499.
705. *Mayo P., Sydnes L., Wenska G.* — J. Org. Chem., 1980, N 9, p. 1549.

706. *Dannenberg J. J., Richards J. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1626.
707. *Guillory J. P., Cook C. F., Scott D. R.* — Ibid., 1967, vol. 89, p. 6776.
708. Pr. chem. Pr. Komis. mat.-przyrodn. PTPN, 1972, wol. 13, N 1.
709. Pr. chem. Pr. Komis. mat.-przyrodn. PTPN, 1973, wol. 13, N 2.
710. Chem. stosow., 1975, wol. 19, N 3.
711. *Ishigami T., Akiyama T. Watanabe H., Kato T., Sugimori A.* — Chem. Communs, 1973, p. 871.
712. *Kaeriyama K.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, N 6, p. 1547.
713. *Kojima K., Iwabuchi S., Nakahira T.* — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1976, vol. 14, N 3, p. 143.
714. *Nakahira T., Minami C., Iwabuchi S., Kojima K.* — Makromol. Chem., 1978, vol. 179, N 6, p. 1593.
715. *Паушкин Я. М., Бурова Л. М., Воронина М. А.* и др. — ДАН СССР, 1969, т. 186, с. 108.
716. *Воронина М. А., Соколинская Т. А., Паушкин Я. М.* и др. — Тр. МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1969, № 3, с. 68; РЖХим, 1970, 17С384.
717. *Алиев Л. А., Гольданский В. И., Стукан Р. А.* и др. — ДАН СССР, 1970, т. 194, с. 843.
718. *Воронина М. А., Соколинская Т. А., Паушкин Я. М.* и др. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 247.
719. *Паушкин Я. М., Ломова Л. М., Каленников Е. А.* и др. — ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 117.
720. *Paushkin Ya. M., Vishnyakova T. P., Sokolinskaya T. A.* et al. — Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap., 1971, vol. 31, p. 346; C. A., 1973, vol. 79, 79248.
721. *Паушкин Я. М., Лосева Л. П., Лосев Ю. П.* и др. — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 161.
722. *Hayashi T., Misé T., Fukushima M.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, N 4, p. 1138.
723. *Hayashi T., Mise T., Mitachi S.* et al. — Tetrahedron Letters, 1976, N 14, p. 1133.
724. *Cullen W. R., Yeh E.-S.* — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 139, N 1, p. C13.
725. *Cullen W. R., Einstein F. W. B., Chung-Hsi Huang* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, N 3, p. 988.
726. *Hayashi T., Mise T., Kumada M.* — Tetrahedron Letters, 1976, N 48, p. 4351.
727. *Hayashi T., Katsumura A., Kohishi M., Kumada M.* — Ibid., 1979, N 5, p. 425.
728. *Hayashi T., Yamamoto K., Kumada M.* — Ibid., 1974, N 49/50, p. 4405.
729. *Hayashi T., Tamao K., Katsuro Y.* et al. — Ibid., 1980, vol. 21, N 19, p. 1871.
730. *Komobayashi H., Akutagawa S., Otsuka S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 12, p. 3949.
731. Pat. 2617306 (BRD); C. A., 1977, vol. 86, 22369.
732. Pat. 4138420 (USA).
733. Pat. 4152344 (USA); РЖХим, 1980, 1Н229П.
734. Pat. 4193943 (USA); РЖХим, 1981, 2Н194П.
735. *Pittman C. U., Honnick W. D.* — J. Org. Chem., 1980, vol. 45, N 11, p. 2132.
736. *Hayashi T., Tajika M., Tamao K., Kumada M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, N 12, p. 3718.
737. *Tamao K., Sumitani K., Kiso Y.* et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1976, vol. 49, N 7, p. 1958.
738. *Zembayashi M., Tamao K., Hayashi T.* et al. — Tetrahedron Letters, 1977, N 21, p. 1799.
739. *Hayashi T., Konishi M., Kumada M.* — Ibid., 1979, N 21, p. 1871.
740. *Tamao K., Hayashi T., Matsumoto H.* et al. — Ibid., 1979, N 23, p. 2155.
741. *Hayashi T., Konishi M., Yokota K.-i., Kumada M.* — Chem. Lett., 1980, N 6, p. 767.
742. *Hayashi T., Konishi M., Kumada M.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 186, N 1, p. C1.
743. *Hayashi T., Katsuro Y., Kumada M.* — Tetrahedron Letters, 1980, vol. 21, N 40, p. 3915.
744. *Hayashi T., Konishi M., Yokota K.-i., Kumada M.* — Chem. Communs, 1981, N 7, p. 313.
745. *McManus S. P., Bruner H. S., Coble H. D., Choudhary G.* — Ibid., 1974, N 7, p. 253.
746. *McManus S. P., Bruner H. S., Coble H. D., Ortiz M.* — J. Org. Chem., 1977, vol. 42, N 8, p. 1428.
747. *Wilputte-Steiner L.* — Tetrahedron Letters, 1978, N 43, p. 4183.
748. *Wilputte-Steinert L.* — J. Mol. Catal., 1978, vol. 4, N 2, p. 113.
749. Pat. 4031144 (USA); РЖХим, 1978, 6Н165П.
750. Pat. 4031146 (USA); РЖХим, 1978, 6Н167П.
751. Pat. 4031145 (USA); РЖХим, 1978, 6Н166П.
752. Pat. 3099689 (USA); Official Gazette, 1963, vol. 792, N 5, p. 1243.
753. Pat. 2218313 (France), 1974; РЖХим, 1976, 3Н116П.
754. Pat. 2407398 (BRD), 1974; C. A., 1974, vol. 81, 151787.
755. Pat. 1413439 (Gr. Brit.), 1973; Organometal. Compds, 1975, vol. 27, p. 2847.

756. Pat. 3929913 (USA), 1975; Organometal. Compds, 1976, vol. 28, p. 218.
757. Pat. 3674785 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 7Н120П.
758. *Mitsch R. A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 328.
759. *Cpnnor J. A.*, *Lioyd J. P.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, p. 1470.
760. *Yamakawa K.*, *Moroe M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 50, p. C43.
761. *Omote Y.*, *Kobayashi R.*, *Kashima C.*, *Sugivama N.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 3463.
762. *Peloso A.*, *Basato M.* — Coord. Chem. Revs, 1972, vol. 8, p. 111.
763. *Wang C.-H.*, *O'Connor G. N.* — Experientia, 1970, vol. 26, p. 469.
764. *Lubach J.*, *Drenth W.* — Rec. trav. chim., 1970, vol. 89, p. 144.
765. *Lubach J.* Diss. Utrecht, 1972; Инф. бюл. новых иностр. книг, поступивших в библиотеку им. В. И. Ленина. Сер. 1, 1973, № 28, с. 16.
766. *Lubach J.*, *Drenth W.* — Rev. trav chim., 1973, vol. 92, p. 403.
767. *Sanders J. R.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, p. 2340.
768. Pat. 3328368 (USA), 1967; Organometal. Compds, 1967, vol. 11, p. 1235.
769. Pat. 73-81834 (Jap.), 1973; C. A., 1974, vol. 80, 145547.
770. Pat. 74-35317 (Jap.), 1974; C. A., 1974, vol. 81, 119990.
771. *Muto S.*, *Kochi H.*, *Kamiya Y.* — J. Jap. Petrol. Inst., 1974, vol. 17, N 2, p. 150; РЖХим, 1974, 18Б990.
772. *Matsumoto T.*, *Sato M.* — Chem. Letters, 1972, p. 869.
773. *Исмаилов Р. Д.*, *Золотарев А. Е.*, *Энглин Б. А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 810.
774. Pat. 4219682 (USA); РЖХим, 1981, 8Н17П.
775. Pat. 4006177 (USA); C. A., 1977, vol. 86, 111638.
776. Pat. 948077 (Kanada); C. A., 1975, vol. 82, 79176.
777. Pat. 49-25649 (Jap.); РЖХим, 1975, 5Н83П.
778. *Kumada M.*, *Kiso Y.*, *Umeno M.* — Chem. Communs, 1970, N 10, p. 611.
779. *Kiso Y.*, *Kumada M.*, *Tamao K.*, *Umeno M.* — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 50, N 1, p. 297.
780. *Денисович Л. И.*, *Губин С. П.* — Успехи химии, 1977, т. 46, № 1, с. 50.
781. *Caillet A.*, *Demange-Guerin G.* — J. Electroanal. Chem., 1972, vol. 40, p. 69.
782. *Mukherjee L. M.* — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 243.
783. *Koepp H.-M.*, *Wendp H.*, *Strehlow H.* — Ztschr. Electrochem., 1960, Bd. 64, S. 483.
784. *Duschek O.*, *Gutmann V.* — Monatsh. Chem., 1973, Bd. 104, S. 990.
785. *Хачатурян О. Б.*, *Хомутов Н. Е.*, *Жиганов Б. С.*, *Костюрина Л. А.* — В кн.: Физико-химические свойства неводных растворов: Тр. III конференции по аналит. химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам. Горький, 1973, с. 129; РЖХим, 1974, 19Б1309.
786. *Lelievre D.*, *Plichon V.* — Compt. rend. C., 1972, vol. 275, p. 1499.
787. *Durand G.* — Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 1220.
788. *Семенова Э. М.*, *Масленицкий С. Н.*, *Пендин А. А.* — Электрохимия, 1971, т. 7, с. 1446.
789. *Petit G.*, *Bessiere J.* — J. Electroanal. Chem., 1972, vol. 34, p. 489.
790. *Пендин А. А.*, *Бродская Ю. С.* — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1512.
791. *Семенова Э. М.*, *Трофимов М. И.*, *Пендин А. А.*, *Никольский Б. П.* — Электрохимия, 1971, т. 7, с. 1557.
792. *Губин С. П.*, *Перевалова Э. Г.* — ДАН СССР, 1962, т. 143, с. 1351.
793. *Соломатин В. Т.*, *Харламова Л. И.* — ЖАХ, 1974, т. 29, с. 1497.
794. *Игнатов В. И.*, *Соломатин В. Т.* — Там же, 1977, т. 32, № 1, с. 56.
795. *Lamache M.*, *Bauer D.* — Compt. rend., C, 1977, vol. 284, N 4, p. 171.
796. *Соломатин В. Т.*, *Ржавичев С. П.*, *Артемова Т. Н.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 6, с. 1077.
797. *Соломатин В. Т.*, *Ржавичев С. П.*, *Артемова Т. Н.* — В кн.: Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химического исследования металла на предприятиях черной металлургии: Тез. докл. XVII коллоквиума центральных заводских лабораторий. Запорожье, 1975, М., 1975, с. 27.
798. *Соломатин В. Т.* Ферроцен в анализе сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 159 с.
799. *Kolthoff I. M.*, *Thomas F. G.* — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, N 9, p. 3049.
800. *Schneider H.*, *Strehlow H.* — J. Electroanal. Chem., 1966, vol. 12, N 5/6, p. 530.
801. *Bouchet M.*, *Bauer D.* — Ibid., 1975, vol. 63, N 2, p. 171.
802. *Coetzee J. F.*, *Campion J. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, N 11, p. 2513.
803. *Diggle J. W.*, *Parker A. J.* — Electrochim. acta, 1973, vol. 18, N 12, p. 975.
804. *Жданов С. И.*, *Есимжанова А.* — Coll. Czech. Chem. Communs, 1971, vol. 36, N 3, p. 990.
805. *Губин С. П.*, *Пендин А. А.*, *Балусов В. А.*, *Соломатин В. Т.* — ДАН СССР, 1979, т. 248, с. 3857.
806. *Janata J.*, *Jansen G.* — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I, 1972, N 9, p. 1656.
807. *Bitterwolf T. E.*, *Ling A.* — J. Organometal. Chem., 1972, vol. 40, N 1, p. 197.
808. *Armstrong N. R.*, *Quinn R. K.*, *Vanedrborgh N. E.* — J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 123, N 5, p. 646.

809. *Lacaze P.-C., Minch Chau Pham, Delemar M., Dubois J.-E.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 108, N 1, p. 9.
810. *Panzer R. E., Elving P. J.* — J. Electrochem. Soc., 1972, vol. 119, N 7, p. 864.
811. *Robinson D. R., Kuo K., Umana M.* et al. — Ibid., 1979, vol. 126, N 3, p. 407.
812. *Fess H., Wendt H.* — J. Chem. Technol. and Biotechnol., 1980, vol. 30, N 6, p. 297.
813. *Chazalviel J.-N., Truong T. B.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 114, N 2, p. 299.
814. *Legg K. D., Ellis A. B., Bolts J. M., Wrighton M. S.* — Proc. Nat., Acad. Sci. US, 1977, vol. 74, p. 4116.
815. *Schneemeyer L. F., Wrighton M. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, N 22, p. 6496.
816. *Kohl P. A., Bard A. J.* — J. Electrochem. Soc., 1979, vol. 126, N 4, p. 603.
817. *Grimaldi J. J., Boileau S., Lehn J.-M.* — Nature, 1977, vol. 265, N 5591, p. 229.
818. *Gale R. J., Dubow J.* — Solar Energy Mater., 1981, vol. 4, N 2, p. 135.
819. *Gagnè R. R., Koval C. A., Lisensky G. C.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, N 9, p. 2854.
820. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П., Артемова Т. Н., Балусов В. А.* — В кн.: Повышение качества аналитического контроля материалов металлургического производства в X пятилетке: VIII республ. науч.-техн. конференция. Тез. докл. Днепропетровск, 1977, с. 65.
821. *Леонтьевская П. К., Пендин А. А.* — В кн.: Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л.: ЛГУ, 1977, с. 115; РЖХим, 1978, 11Б1351.
822. *Smith T. W., Kuder J. E., Wychick D.* — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1976, vol. 14, N 10, p. 2433.
823. *Smith T., Kuder J. E., Wychick D.* — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1976, vol. 17, N 2, p. 888.
824. *Fujihira Y., Kuwana T., Hartzell C. R.* — Biochem. and Biophys. Res. Communs, 1974, vol. 61, N 2, p. 538.
825. *Yet P., Kuwana T.* — J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 123, N 9, p. 1334.
826. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С.* — ДАН СССР, 1965, т. 160, № 5, с. 1131.
827. *Карабаев С. О., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — Вестн. ЛГУ, 1980, № 22, с. 108.
828. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Каленников Е. А., Паушкин Я. М.* — Там же, 1975, № 4, с. 146.
829. *Леонтьевская П. К., Соколинская Т. А., Вишнякова Т. П.* и др. — ДАН СССР, 1969, т. 188, № 6, с. 1324.
830. *Соломатин В. Т., Балусов В. А., Ржавичев С. П.* — В кн.: Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах. М.: МДНТП, 1977, с. 149.
831. *Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К.* — ЖОХ, 1966, т. 36, № 3, с. 397.
832. *Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П.* — Там же, 1967, т. 37, № 10, с. 2359.
833. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Захарьевский М. С.* — Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, № 7, с. 1803.
834. *Львова Т. И., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1967, т. 176, № 3, с. 586.
835. *Пендин А. А., Захарьевский М. С., Леонтьевская П. К.* — Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 6, с. 1074.
836. *Janata J., Jansen G.* — In: Intern. Soc. Electrochem. 23rd Meet. Symp. Electrochem. Eng. and Symp. Accelerated Corros. Testing Electrochem. Meth., Stockholm, 1972. Extend. Abstrs. Stockholm, 1972, p. 147; РЖХим, 1974, 21Б1293.
837. *Modro T. A., Yates K., Janata J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, N 6, p. 1492.
838. *Ménard H., Masson J. P., Devynck J., Trémillon B.* — J. Electroanal. Chem., 1975, vol. 63, N 2, p. 163.
839. *Cox R. A., Krull U. J., Thomuson M., Yates K.* — Anal. chim. acta, 1979, vol. 106, N 1, p. 51.
840. *Strehlow H., Wendt H.* — Ztschr. Phys. Chem., 1961. Bd. 30, N 1/2, S. 141.
841. *Srinivas R. V., Kalidas C.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, N 10, p. 2957.
842. *Никольский Б. П., Пендин А. А., Сусарева О. М.* — В кн.: Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л.: ЛГУ, 1977, с. 124; РЖХим, 1978, 10Б1130.
843. *Kalidas C., Sivaprasad P., Venkatram U. V.* — Ztschr. Naturforsch., 1977, Bd. 32a, N 7, S. 791.
844. *Сусарева О. М.* — В кн.: Современные проблемы физической химии растворов. Л.: Ленинград. технол. ин-т им. Ленсовета, 1977, ч. 2, с. 177. Рукопись деп. в ВИНИТИ 25.08.77 № 3433—77 Деп.; РЖХим, 1978, 1Б1219.
845. *Capobianco C., Magno F., Scorrano G.* — J. Org. Chem., 1979, vol. 44, N 10, p. 1654.
846. *Vedel J.* — Ann. chim., 1967, vol. 2, N 6, p. 335.
847. *Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr.* — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, N 25, p. 7104.
848. *Пендин А. А., Кучерова О. Л., Бундина Т. К.* и др. — ДАН СССР, 1978, т. 241, № 2, с. 404.

849. *Srinivas R. V., Kalidas C.* — Indian J. Chem., 1975, vol. 13, N 12, p. 1303.
850. *Madec C., Quente F., Courtot-Coupez J.* — Anal. Letters, 1980, vol. A13, N 1, p. 33.
851. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П., Артемова Т. Н.* — В кн.: Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химического исследования металла на предприятиях черной металлургии: Тез. докл. XVII коллоквиума центральных заводских лабораторий, Запорожье. 1975. М., 1975, с. 28.
852. *Пендин А. А., Трофимов М. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1973, т. 213, № 1, с. 145.
853. *Леонтьевская П. К., Пендин А. А., Трофимов М. А., Шульц И. М.* — В кн.: Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л.: ЛГУ, 1977, с. 174; РЖХим, 1978, 12Б1569.
854. *Lamache M., Bauer D.* — J. Electroanal. Chem., 1977, vol. 79, N 2, p. 359.
855. *Lamache M.* — Electrochim. acta, 1979, vol. 24, N 1, p. 79.
856. *Трофимов М. А., Леонтьевская П. К., Пендин А. А., Никольский Б. П.* — ДАН СССР, 1973, т. 212, № 2, с. 378.
857. *Пендин А. А., Трофимов М. А., Никольский Б. П.* — Там же, 1974, т. 219, № 5, с. 1177.
858. *Пендин А. А., Трофимов М. А., Никольский Б. П.* — Электрохимия, 1975, т. 11, № 10, с. 1526.
859. *Сирота Я., Микава Х.* — Кагаку, 1979, т. 34, № 11, с. 936.
860. *Окавара М.* — Кобунси, Kobunshi, High Polym., 1979, vol. 28, N 4, p. 278.
861. *Umaña M., Rolison D. R., Nowak R.* — In: Non-Traditional Approaches to the Study of the Solid-Electrolyte Interface: Proc. Intern. Conf. Showmass, Colo, 24—27 Sept., 1979. Surface Sci. 1980, vol. 101, N 1/3, p. 295; РЖХим, 1981, 15Б1279.
862. *Sharp M., Petersson M., Edström K.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 109, N 1/3, p. 271.
863. *Dubois J.-E., Lazace P.-C., Pham Minh Chau.* — Ibid., 1981, vol. 117, N 2, p. 233.
864. *Lenhard J. R., Murray R. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 25, p. 7870.
865. *Merz A., Bard A. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 10, p. 3222.
866. *Peerce P. J., Bard A. J.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 114, N 1, p. 89.
867. *Nowak R. J., Schultz F. A., Umana M.* et al. — Anal. Chem., 1980, vol. 52, N 2, p. 315.
868. *Daum P., Lenhard J. P., Rolison D., Murray R. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 102, N 14, p. 4649.
869. *Dautartas M. F., Evans J. F.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 109, N 1/3, p. 301.
870. *Dautartas M. F., Mann K. R., Evans J. F.* — Ibid., 1980, vol. 110, N 1/3, p. 379.
871. *Fujihira M., Fukuda Y., Osa T.* — Rev. Polarogr., 1977, vol. 23, N 1/6, p. 30.
872. *Hinckley S., Haneman D.* — Surface Sci., 1980, vol. 101, N 1/3, p. 180.
873. *Bolts J. M., Wrighton M. S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 17, p. 5257.
874. *Wrighton M. S., Palazzotto M. C., Bocarsly A. B.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 23, p. 7264.
875. *Wrighton M. S., Austin R. G., Bocarsly A. B.* et al. — Ibid., N 5, p. 1602.
876. *Bolts J. M., Bocarsly A. B., Palazzotto M. C.* et al. — Ibid., 1979, vol. 101, N 6, p. 1378.
877. *Fischer A. B., Wrighton M. S., Umanâ M., Murray R. W.* — Ibid., N 13, p. 3442.
878. *Bolts J. M., Wridhton M. S.* — Ibid., N 21, p. 6179.
879. *Fischer A. B., Kinney J. B., Staley R. H., Wrighton M. S.* — Ibid., N 22,p. 6501.
880. *Bocarsly A. B., Walton E. G., Wrighton M. S.* — Ibid., 1980, vol. 102, N 10, p. 3390.
881. *Bruce J. A., Wrighton M. S.* — J. Electroanal. Chem., 1981, vol. 122, p. 93.
982. *Malpas R. E.* — Ibid., vol. 117, N 2, p. 347.
883. *Барачевский В. А., Теренин А. Н., Холмогоров В. Е., Каракчиев Л. Г.* — В кн.: Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968, т. 12, с. 318.
884. *Губин С. П., Балусов В. А., Соломатин В. Т., Пендин А. А.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., наук, 1980, № 9/4, с. 81.
885. *Игнатов В. И., Соломатин В. Т., Немодрук А. А.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 7, с. 1268:
886. *Балусов В. А., Корешков Ю. Д., Соломатин В. Т.* и др. — Там же, 1981, т. 36, № 1, с. 44.
887. *Балусов В. А., Корешков Ю. Д., Соломатин В. Т.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 457.
888. *Wolf L., Franz H., Hennig H.* — Angew. Chem., 1960, Bd. 72, N 17, S. 637.
889. *Wolf L., Franz H., Hennig H.* — Ztschr. Chem., 1961, Bd. 1, N 7, S. 220.
890. *Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые редоксметоды в аналитической химии. М.: Химия, 1968, 318 с.
891. *Балусов В. А.* Изучение связи между кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами ферроцена как аналитического реагента для определения некоторых элементов в металлургических материалах: Дис. . . . канд. хим. наук М.: Центр. науч.-исслед. ин-т черной металлургии им. И. П. Бардина, 1980. Машинопись.
892. *Murphy J. M., Read J. I., Sergeant G. A.* — Analyst (London), 1974, vol. 99, N 1178, p. 273.
893. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 8, с. 916.
894. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Ржавичев С. П.* — В кн.: Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1977, № 4, с. 47.

895. *Артемова Т. Н., Соломатин В. Т., Васильева Е. И.* — Зав. лаб., 1977, т. 43, № 11, с. 1313.
896. *Резник Л. Б., Амирханова Ф. А., Смирнова М. Л.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, 2.01.80 № 15хп-Д80; РЖХим, 1980, 9Г124.
897. *Соломатин В. Т., Оганесян Л. Б., Огарева М. Б., Ржавичев С. П.* — В кн.: Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химического исследования металла на предприятиях черной металлургии: Тез. докл. XVII коллоквиума центральных заводских лабораторий, Запорожье, 1975. М. 1975, с. 85.
898. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Ржавичев С. П.* — В кн.: Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. Киев: Наук. думка, 1976, ч. 2, с. 27.
899. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Ржавичев С. П.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 2, с. 302.
900. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Харламова Л. И.* — В кн.: Повышение эффективности и качества контроля химического состава материалов: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1978, с. 32.
901. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Яковлев П. Я.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 3, с. 325.
902. *Судаков Ф. П., Твердова Н. А.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 3, с. 573.
903. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Бакалова Л. М.* — В кн.: Тез. докл. IV конференции по химии экстракции. Донецк, 1973, с. 200.
904. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Артемова Т. Н., Лапшина Л. А.* — ЖАХ, 1973, т. 28, № 11, с. 2197.
905. *Бакалова Л. М.* Определение молибдена в металлах, сталях и сплавах методом потенциометрического титрования в неводных растворах: Дис. . . . канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. Машинопись.
906. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Бакалова Л. М.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1974, № 3, с. 121.
907. *Яковлев П. Я., Соломатин В. Т., Бакалова Л. М.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 8, с. 915.
908. *Соломатин В. Т., Лапшина Л. А., Артемова Т. Н., Яковлев П. Я.* — Там же, с. 937.
909. *Яковлев П. Я., Соломатин В. Т., Бакалова Л. М.* — Там же, № 9, с. 1046.
910. *Соломатин В. Т., Лапшина Л. А., Артемова Т. Н.* — В кн.: Оптические методы контроля динамического состава материалов: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1974, с. 87.
911. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Артемова Т. Н., Ржавичев С. П.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1975, № 4, с. 108.
912. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Лапшина Л. А., Артемова Т. Н.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 1, с. 114.
913. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Лапшина Л. А.* — В кн.: Унификация и стандартизация методов анализа химического состава материалов: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1976, с. 140.
914. *Яковлев П. Я., Соломатин В. Т., Бакалова Л. М.* — В кн.: Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1976, № 3, с. 18.
915. А. с. 583395 (СССР) / Яковлев П. Я., Соломатин В. Т., Артемова Т. Н. Заявл. 25.03.75. Опубл. в Б. И., 1977, № 4.
916. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Малинина Р. Д., Лапшина Л. А.* — В кн.: Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1978, № 6, с. 30.
917. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н., Малинина Р. Д.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1979, № 8, с. 44.
918. *Соломатин В. Т., Балусов В. А., Рыбина Т. Ф.* — В кн.: Новые методы инструментального анализа материалов. М.: Металлургия, 1979, с. 75; РЖХим, 1979, 11Г126.
919. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 3, с. 489.
920. А. с. 497242 (СССР) / Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Артемова Т. Н. Заявл. 6.07.73; Опубл. в Б. И., 1975, № 48.
921. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П.* — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 5, с. 529.
922. *Ржавичев С. П., Каплан Б. Я., Соломатин В. Т.* — Там же, 1978, т. 44, № 1, с. 4.
923. *Ржавичев С. П., Соломатин В. Т., Ермолаева Т. Н.* Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, 31.03.80, № 310хп—Д80; РЖХим, 1980, 14Г111.
924. *Лапшина Л. А., Соломатин В. Т., Ржавичев С. П.* — В кн.: Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1975, с. 93; РЖХим, 1975, 13Г117.
925. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Ржавичев С. П.* — В кн.: Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1976, с. 48; РЖХим, 1976, 13Г160.
926. *Соломатин В. Т.* — В кн.: Методы установления химического состава материалов: Материалы семинара. М.: МДНТИ, 1973, с. 118.
927. *Соломатин Т. В., Яковлев П. Я., Ржавичев С. П.* — ЖАХ, 1974, т. 29, № 10, с. 1981.
928. *Соломатин В. Т., Артемова Т. Н.* — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 9, с. 1044.
929. *Соломатин В. Т., Козина Г. В., Ржавичев С. П., Артемова Т. Н.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 9, с. 1742.
930. *Соломатин В. Т., Ржавичев С. П.* — Там же. 1976, т. 31, № 12, с. 2345.

931. *Балусов В. А., Соломатин В. Т., Губин С. П.* — В кн.: Повышение качества аналитического контроля материалов металлургического производства в X пятилетке: VIII респ. науч.-техн. конф. Тез. докл. Днепропетровск, 1977, с. 64.
932. *Kratochvil B., Quirk P. F.* — Anal. Chem., 1970, vol. 42, N 4, p. 1970.
933. *Соломатин В. Т., Бусев А. И., Артемова Т. Н.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1973, № 2, с. 104.
934. *Игнатов В. И., Соломатин В. Т., Немодрук А. А.* — ЖАХ, 1978, т. 33, № 12, с. 2328.
935. *Соломатин В. Т., Лапшина Л. А.* — В кн.: Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1976, с. 124; РЖХим, 1976, 14Г147.
936. *Соломатин В. Т., Балусов В. А., Ржавичев С. П., Клочкова В. Г.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, № 10, с. 1472.
937. *Соломатин В. Т., Яковлев П. Я., Харламова Л. И.* — В кн.: Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1976, № 3, с. 20.
938. *Кричевская А. М., Соломатин В. Т., Голубятников Ю. А.* — Зав. лаб., 1977, т. 43, № 11, с. 1315.
939. *Кричевская А. М., Соломатин В. Т.* — В кн.: Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1977, с. 62.
940. *Клочкова В. Г., Соломатин В. Т., Ржавичев С. П., Игнатов В. И.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, № 5, с. 677.
941. *Соломатин В. Т., Игнатов В. И., Ржавичев С. П.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 5, с. 948.
942. *Игнатов В. И., Соломатин В. Т., Немодрук А. А.* — Там же, 1979, т. 34, № 8, с. 1544.
943. *Соломатин В. Т., Балусов В. А., Козина Г. В.* — Зав. лаб., 1978, т. 44, № 9, с. 1060.
944. *Соломатин В. Т.* — В кн.: Повышение качества аналитического контроля материалов металлургического производства в X пятилетке: VIII респ. науч.-техн. конф.: Тез. докл. Днепропетровск, 1977, с. 64.
945. *Балусов В. А., Соломатин В. Т., Губин С. П.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979, № 4, с. 921.
946. *Aly M. M.* — Anal. chem. acta, 1979, vol. 106, N 2, p. 379.
947. А. с. 550568 (СССР) / Златкин В. И., Маковский А. Н., Краснов А. Г. и др. Заявл. 8.08.75; Опубл. в Б. И., 1977, № 10.
948. *Соломатин В. Т.* — В кн.: Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химического исследования металла на предприятиях черной металлургии: Тез. докл. XVII коллоквиума центральных заводских лабораторий, Запорожье, 1975. М., 1975, с. 21.
949. *Franz H.* — Ztschr. Chem., 1967, Bd. 7, S. 235.
950. *Franz H.* — Ibid., S. 427.
951. *Franz H.* — Naturwissenschaften, 1967, Bd. 45, S. 339.
952. *Mann. L. T., Jr.* — J. Labelled Compounds, 1967, vol. 3, p. 87.
953. *Franz H.* — Histochemie, 1968, Bd. 12, S. 230.
954. *Mohr J., Franz H., Bergmann P.* — In: Antigen-Antibody React. Contrib. Symp. Immunol., 4th., 1970 (Publ. 1971), p. 64; C. A., 1973, vol. 78, 27747.
955. *Franz H., Wildfuehr W.* — Ztschr. Immunitätsforsch., Exp. und Klin. Immunol., 1971, Bd. 142, S. 334.
956. *Gill T. J., Mann L. T., Jr.* — J. Immunol., 1966, vol. 96, N 5, p. 906.
957. *Falk H., Peterlik M., Schlögl K.* — Monatsh. Chem., 1969, Bd. 100, N 3, S. 787.
958. *Peterlik M.* — Ibid., 1967, Bd. 98, N 5, S. 2133.
959. *Bergmann P., Lorenz C.* — Ztschr. Chem., 1972, Bd. 12, N 4, S. 138.
960. *Bergmann P.* — Acta biol. et med. ger. Zeit. funk. Biowissensch., 1973, Bd. 30, N 3, S. 441.
961. *Allen D. E., Perrin D. D.* — J. Histochem. and Cytochem., 1974, vol. 22, N 10, p. 919.
962. *Heydenhauss D., Jaenecke G., Schubert H.* — Ztschr. Chem., 1973, Bd. 13, N 8, S. 295.
963. *Cais M., Slovin E., Snarsky L.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 160, N 1, p. 223.
964. *Hoffmann K., Riesselmann B., Wenzel M.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1980, N 8, S. 1181.
965. *Cuingnet E., Sergheraert C., Tartar A., Dautrevaux M.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 195, N 3, p. 325.
966. *Cais M., Dani S., Aden Y.* et al. — Nature, 1977, vol. 270, N 5637, p. 534.
967. *Micheel B., Bierwolf D., Bandt A.* et al. — In: Antigen-Antibody React., Contrib. Symp. Immunol., 4th., 1970 (Publ. 1971), p. 72; C. A., 1973, vol. 78, 27681.
968. *Carpenter C. B., Gill T. J., Mann L. T., Jr.* — J. Immunol., 1967, vol. 98, N 2, p. 236.
969. *Crichton R. R.* — In: Oxygen Free Radicals and Tissue Damage: Symp., London, 1978. Amsterdam etc., 1979, p. 57. Discuss., p. 72.
970. *Franz H., Titze I.* — Ztschr. Chem., 1969, Bd. 9, N 8, S. 305.
971. *Epton R., Hobson M. E., Marr G.* — J. Organometal. Chem. 1977, vol. 134, N 2, p. C23.
972. *Epton R., Hobson M. E., Marr G.* — Ibid., 1978, vol. 149, N 2, p. 231.
973. *Ratajczak A., Misterkiewicz B.* — Chem. Ind., 1976, N 20, S. 902.
974. *Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А.* — ДАН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1376.
975. *De Belder A. N., Bourne E. J., Pridham J. B.* — J. Chem. Soc., 1961, N 10, p. 4464.

976. *Czarniecki M. F., Breslow R.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 24, p. 7771.
977. *Trainor G. L., Breslow R.* — Ibid., 1981, vol. 103, N 1, p. 154.
978. *Siegel B., Breslow R.* — Ibid., 1975, vol. 97, N 23, p. 6869.
979. *Jonson R. A., Murray H. C.* — Chem. Communs, 1971, N 16, p. 989.
980. *Hanzlik R. P., Soine P., Soine W. N.* — J. Med. Chem., 1979, vol. 22, N 4, p. 424.
981. *Vree T. V., Henderson P. T., Van Rossum J. M., Doucas P. H.* — Xenobiotica, 1973, vol. 3, p. 23.
982. *Hanzlik R. P., Kishore V., Tessel R. E.* — Ibid., 1978, vol. 8, N 12, p. 753.
983. *Einarsson R., Walker L., Zeppezauer M.* — Chem. scr., 1972, vol. 2, N 2, p. 84.
984. *Adam M. J., Hall L. D.* — Chem. Communs, 1979, N 19, p. 865.
985. *Adam M. J., Hall L. D.* — Canad. J. Chem., 1980, vol. 58, N 12, p. 1188.
986. *Schneider M., Wenzel M.* — J. Labelled Compounds and Radiopharm., 1981, vol. 18, N 3, p. 293.
987. *Collins P. M., Overend W. G., Rayner B. A.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II, 1973, p. 310.
988. *Watanabe K.-i., Kawaguchi R., Kato H.* — Chem. Letters, 1978, N 3, p. 255.
989. *Ekemark A., Shagius K.* — Acta chem. scand., 1962, vol. 16, p. 1136.
990. *Dratz A. F., Coberly J. C., Goldstein J. H.* — J. Nucl. Med., 1964, vol. 5, p. 40.
991. *Goldberg L., Martin L. E.* — Life Sciences, 1964, vol. 3, N 12, p. 1465.
992. *Wenzel M., Nipper E., Klose W.* — J. Nucl. Med., 1977, vol. 18, N 4, p. 367.
993. *Yeary R. A.* — Toxicol. and Appl. Pharmacol., 1969, vol. 15, p. 666.
994. *Madinaveitia J. L.* — Brit. J. Pharmacol., 1965, vol. 24, p. 352.
995. *Hanzlik R. P., Soine W. H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 4, p. 1290.
996. *Шугаев Б. Б., Биткина А. В.* — В кн.: Токсикология и гигиена продуктов нефтехимических производств. Ярославль: Яросл. мед. ин-т, 1972, с. 224; РЖХим, 1973, 8И630.
997. *Kalish R., Steppe T., Walser A.* — J. Med. Chem., 1975, vol. 18, N 2, p. 222.
998. Pat. 183387 (ČSSR); РЖХим., 1981, 13033П.
999. *Краснов В. П., Шашмурина А. А., Алексеева Л. В.* — Химико-фармацевтический журн., 1980, № 10, с. 45.
1000. *Ященко Г. Н., Шашмурина А. А., Аношина Г. М.* и др. — Там же, 1978, № 10, с. 68.
1001. *Tiorina V. J., Dubois R. J.* — J. Med. Chem., 1978, vol. 21, N 4, p. 393.
1002. *Epton R., Marr G., Rogers G. K.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 150, N 1, p. 93.
1003. Pat. 819108 (Gr. Brit.), 1959; C. A., 1960, vol. 54, 7732.
1004. Pat. 828965 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1960, vol. 54, 15402.
1005. Pat. 841710 (Gr. Brit.), 1960; C. A., 1961, vol. 55, 25173.
1006. Pat. 858078 (Gr. Brit.), 1961; Abridgments of Specifications, 1961, IV(b), p. 488.
1007. Pat. 861834 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 16565.
1008. Pat. 869058 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1962, vol. 56, 3516.
1009. Pat. 869504 (Gr. Brit.), 1961; C. A., 1961, vol. 55, 24790.
1010. Pat. 870949 (Gr. Brit.), 1961; РЖХим, 1962, 6Л268.
1011. Pat. 1116663 (BRD), 1962; Abridgments of Specifications, 1961, N 45, p. 3119.
1012. Pat. 1150077 (BRD), 1963; Organometal. Compounds, 1963, vol. 3, p. 2273.
1013. Pat. 1161560 (BRD), 1964; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1964, Bd. 10, N 4, S. 206.
1014. Pat. 1163821 (BRD), 1964; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1964, Bd. 10, N 9, S. 590.
1015. Pat. 2453977 (BRD), 1975; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1975, Bd. 1, N 22, S. 1551.
1016. Pat. 1282541 (France), 1961; Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1962, N 4, p. 956.
1017. Pat. 1305312 (France), 1962; Organometal. Compounds, 1963, vol. 3, p. 974.
1018. Pat. 1315004 (France), 1962; Organometal. Compounds, 1963, vol. 3, p. 1990.
1019. Pat. 1422006 (France), 1965; Organometal. Compounds, 1966, vol. 9, p. 65.
1020. Pat. 1422007 (France), 1965; Organometal. Compounds, 1966, vol. 9, p. 64.
1021. Pat. 2251318 (France), 1975; Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1975, N 29.
1022. Pat. 370780 (Schweiz.), 1963; Официальный бюллетень патентного ведомства Швейцарии, 1963, № 14, с. 357.
1023. Pat. 379690 (Schweiz.), 1964; Organometal. Compounds, 1964, vol. 5, p. 1648.
1024. Pat. 382730 (Schweiz.), 1964; Organometal. Compounds, 1965, vol. 6, p. 1126.
1025. Pat. 3035978 (USA), 1962: цит. по [8a, p. 250].
1026. Pat. 3036106 (USA), 1962; цит. по [8a, p. 245].
1027. Pat. 3078291 (USA), 1963; цит. по [8a, p. 244].
1028. Pat. 3099669 (USA), 1963; цит. по [8a, p. 247].
1029. Pat. 3108128 (USA), 1963; цит. по [8a, p. 243].
1030. Pat. 3109852 (USA), 1963; цит. по [8a, p. 248].
1031. Pat. 3673232 (USA), 1972; РЖХим, 1973, 8Н118П.
1032. Pat. 3960911 (USA), 1974; Organometal. Compounds, 1976, vol. 29, p. 1826.
1033. Pat. 3966783 (USA), 1976; Officiel Gazette, 1976, vol. 947, N 5, p. 2300.
1034. Pat. 2742201 (BRD); C. A., 1979, vol. 91, 57182.
1035. Pat. 2352825 (France).
1036. Pat. 1618229 (BRD); Organometal. Compounds, 1971, vol. 18, N 7, 3457.
1037. Pat. 3417118 (USA); C. A., 1969, vol. 70, 96962.

1038. Pat. 3420865 (USA); C. A., 1969, vol. 70, 96961.
1039. Pat. 3557143 (USA); C. A., 1971, vol. 75, 6111.
1040. Pat. 1143796 (Gr. Brit.), 1969; Abridgments of Specifications, на рус. яз., C2, **XI—27**, 8.
1041. Pat. 3377248 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 96878.
1042. Pat. 3408376 (USA), 1968; РЖХим, 1970, 4Н491П.
1043. Pat. 3415859 (USA), 1968; C. A., 1969, vol. 70, 78158.
1044. Pat. 1568339 (BRD), 1970; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1970, Bd. **1**, **N 7**, S. 545.
1045. Pat. 3382267 (USA), 1968; C. A., 1968, vol. 69, 59378.
1046. Pat. 3952036 (USA), 1976; РЖХим, 1977, 30129П.
1047. *Edwards J. A.*, *Ursillo R. C.*, *Hoke J. E.* — J. Haematol., 1974, vol. 28, p. 445.
1048. *Osman A. M.*, *El-Maghraby M. A.*, *Hassan K. M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., **1975**, vol. 48, N 7, p. 2226.
1049. Pat. 1477331 (Gr. Brit.); РЖХим, 1978, 6062П.
1050. Pat. 7600250 (Neth.); C. A., 1977, vol. 86, 111186.
1051. Pat. 1476300 (Gr. Brit.); РЖХим, 1978, 2Н173П.
1052. Pat. 2352826 (France).
1053. *Филатов А. Н.*, *Андрианова И. Г.* — Химико-фармацевтический журн., 1970, т. 4, с. 45.
1054. *Несмеянов А. Н.*, *Богомолова Л. Г.*, *Андрианова И. Г.* и др. — Там же, 1972, т. 6, № 4, с. 61.
1055. А. с. 400597 (СССР) / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. и др. Заявл. 30.03.70; Опубл. в Б. И., 1973, № 40.
1056. А. с. 179309 (СССР) / Палицин Н. П., Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С. Заявл. 3.11.64; Опубл. в Б. И., 1966, № 5.
1057. Pat. 2107657 (BRD), 1972; C. A., 1972, vol. 77, 152358.
1058. Pat. 1320046 (Gr. Brit.), 1973; C. A., 1973, vol. 79, 78966.
1059. Pat. 550828 (Schweiz.), 1971; Официальный бюллетень патентного ведомства Швейцарии, 1974, № 10, 446.
1060. Pat. 2128074 (France), 1972; Bulletine Officiel de la Propriété Industrielle, **1972**, N 47, 27319.
1061. Pat. 3957841 (USA), 1976; Organometal. Compounds, 1976, vol. 29, p. 1277.
1062. Pat. 3984567 (USA), 1976; Official Gazette, 1976, vol. 951, p. 330.
1063. Pat. 3996377 (USA), 1976; Official Gazette, 1976, vol. 953, p. 349.
1064. Pat. 3265689 (USA), 1966; C. A., 1966, vol. 65, 13764.
1065. Pat. 1235925 (BRD), 1967; Auszüge aus den Auslegeschriften, 1967, N 10, S. 750.
1066. Pat. 1040038 (Gr. Brit.), 1966; Abridgments of Specifications, 1966, vol. C2, p. 414.
1067. *Loev B.*, *Flores M.* — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3595.
1068. *Elecko P.*, *Foltinova P.*, *Salisova M.* et al. — Chem. zvěst., 1974, sv. 28, s. 94.
1069. *Гвердцители И. М.*, *Ломсадзе Б. А.*, *Асатиани Л. П.*, *Царцидзе М. А.* — Тр. Тбилис. гос. ун-та. Сер. хим. и биол., 1981, т. 219, с. 63.
1070. *Миндиашвили Дж. Ш.*, *Асатиани Л. П.*, *Ломсадзе Б. А.*, *Царцидзе М. А.* — Сообщ. АН ГССР, 1980, т. 99, № 2, с. 465.
1071. Pat. 1470210 (Gr. Brit.); C. A., 1977, vol. 87, 135313.
1072. *Edwards E. I.*, *Epton R.*, *Marr G.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 85, N 2, p. C23.
1073. *Edwards E. I.*, *Epton R.*, *Marr G.* — Ibid., 1976, vol. 107, N 3, p. 351.
1074. *Edwards E. I.*, *Epton R.*, *Marr G.* — Ibid., 1976, vol. 122, N 3, p. C49.
1075. *Edwards E. I.*, *Epton R.*, *Marr G.* — Ibid., 1979, vol. 168, N 2, p. 259.
1076. *Epton R.*, *Marr G.*, *Rogers G. K.* — Ibid., 1976, vol. 110, N 2, p. C42.
1077. *Тащук К. Г.*, *Витталь Э. Э.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, т. **14**, № 10, с. 1527.
1078. *Ященко Г. Н.*, *Шашмурина А. А.*, *Петров Л. А.*, *Латон Н. И.* — ЖОХ, **1976**, т. 46, № 11, с. 2631.
1079. А. с. 449915 (СССР) / Махсумов А. Г., Аскаров И. Р., Насриддинов Т. Ю. Заявл. 22.11.72; Опубл. в Б. И., 1974, № 42.
1080. *De Belder A. N.*, *Buorne E. J.*, *Pridham J. B.* — J. Chem. Soc., 1964, N 12, p. 5486.
1081. *Годовиков Н. Н.*, *Вильчевская В. Д.*, *Сюндюкова В. Х.*, *Крылова А. И.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 8, с. 1862.
1082. Pat. 3511858 (USA), 1970; C. A., 1970, vol. 73, 55023.
1083. Pat. 3558780 (USA), 1971; C. A., 1971, vol. 74, 86816.
1084. Pat. 2849469 (USA), 1958; C. A., 1959, vol. 53, 4298.
1083. Pat. 3387009 (USA), 1968; цит. по [8a, p. 169]. Pat. 3557143 (USA), **1971**; **C. A.**, 1971, vol. 75, 6111.
1086. Pat. 3322793 (USA), 1967; C. A., 1967, vol. 67, 64546.
1087. Pat. 2816904 (USA), 1957; C. A., 1958, vol. 52, 5479.
1088. Pat. 2875223 (USA), 1959; цит. по [8a, p. 259].
1089. *Popp F. D.*, *Moynaham E. B.* — J. Med. Chem., 1970, vol. 13, p. 1020.
1090. *Боев В. Н.*, *Волянский Ю. Л.* — Хим.-фармацевт. журн., 1977, **№ 12**, **с. 39**.
1091. Pat. 4120957 (USA); РЖХим, 1979, 120407П.
1092. *Elečko P.*, *Foltinova P.*, *Sališová M.* et al. — Chem. zvěst., 1974, sv. **28**, **N 1**, **s. 94**.

1093. *Toma Š., Fultinová P., Zikova E.* — Acta Fac. Rerum Nat. Univ. comen. Chim., 1977, vol. 25, p. 9.
1094. Pat. 2711546 (BRD); РЖХим, 1979, 19О381П.
1095. Pat. 2543999 (BRD); C. A., 1977, vol. 87, 67314.
1096. Pat. 2553786 (BRD); C. A., 1977, vol. 87, 67316.
1097. Pat. 2553787 (BRD); C. A., 1977, vol. 87, 168204.
1098. Pat. 2702628 (BRD); РЖХим, 1979, 11Л221П.
1099. Pat. 2815930 (BRD); C. A., 1979, vol. 92, 21467.
1100. *Marquarding D., Klusacek H., Gokel G.* et al. — Angew. Chem., 1970, Bd. 82, S. 360.
1101. *Marquarding D., Hoffman P., Heitzer H., Ugi I.* — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 1969.
1102. *Battele L. F., Bau R., Gokel G. W.* et al. — Ibid., 1973, vol. 95, p. 482.
1103. *Gudrun G.*, Diss. Naturwiss., München, 1974; РЖХим, 1976, 7Е138.
1104. *Von Lychlinski H., Ugi I., Marquarding D.* — Angew. Chem., 1974, Bd. 86, S. 517.
1105. *Urban R., Eberle G., Marquarding D.* et al. — Ibid. 1976, Bd. 88, S. 644.
1106. *Gieren A., Dederer B., Gerge G.* et al. — Tetrahedron Letters, 1977, N 18, p. 1503.
1107. *Urban R., Ugi I.* — Angew. Chem., 1975, Bd. 87, N 2, S. 67.
1108. *Eberie G., Lagerlund I., Ugi I., Urban R.* — Tetrahedron, 1978, vol. 34, N 7, p. 977.
1109. *Stüber S., Ugi I.* — Synthesis, 1973, N 5, p. 309.
1110. *Eberle G., Ugi I.* — Angew. Chem., 1976, Bd. 88, N 15, S. 509.
1111. *Eberle G.* Diss., Naturwiss. Fachbereich. Chem., Biol. und Geowiss. Techn. Univ. München, 1977; РЖХим, 1978, 24Е131Д.
1112. *Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А.* Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.
1113. *Dyagileva L. M., Mar'in V. P., Tsyaganova E. I., Razuvaev G. A.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 175, N 1, p. 63.
1114. *Андреев Б. Я., Дягилева Л. М., Феклисов Г. И.* — ДАН СССР, 1964, т. 158, с. 1348.
1115. *Дягилева Л. М., Андреев Б. Я., Феклисов Г. И.* — В кн.: V Международный конгресс по химии металлоорганических соединений, Москва: Тез. докл. М.: ВИНИТИ, 1971, т. 2, с. 385.
1116. Pat. 3493738 (USA), 1970; C. A., 1970, vol. 72, 80953.
1117. *Бондарь А. Д., Розен А. А.* — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 495.
1118. *Yajima S., Omori M.* — Chem. Letters, 1972, p. 843.
1119. *Kammereck R., Nakamizo M., Walker P. L., Jr.* — Carbon, 1974, vol. 12, p. 281.
1120. *Omori M., Hirai T., Yajima S.* — Ibid., p. 474.
1121. *Jenkins R. G., Walker P. L., Jr.* — Ibid., 1976, vol. 14, p. 7.
1122. *Yajima S., Omori M.* — Nature, 1977, vol. 267, N 5614, p. 823.
1123. *Omori M., Yajima S.* — J. Mater. Sci., 1979, vol. 14, N 11, p. 2537.
1124. *Ядзима С.* — Дзайре кагаку, 1977, т. 14, № 6, с. 335.
1125. *Omori M., Hirai T., Yajima S.* — Bull. Chem. Soc., Jap., 1978, vol. 51, N 4, p. 1104.
1126. *Mullay L. N., Collins D. W., Thompson A. W., Walker P. L., Jr.* — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 178, N 1, p. 217.
1127. *Omori M., Nagashima K., Yajima S.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, N 5, p. 1157.
1128. *Otani S., Oya A.* — Tanso, 1974, N 79, p. 111.
1129. *Oi S., Yamada Y., Honda H.* — Ibid., 1974, N 77, p. 61.
1130. *Oi S., Yamada Y., Honda H.* — Ibid., 1976, N 85, p. 47.
1131. Pat. 3833402 (USA), 1974; C. A., 1975, vol. 83, 60574.
1132. *Engelking P. C.* — Chem. Phys. Letters, 1980, vol. 74, N 2, p. 207.
1133. *Naumann D., Riedel S.* — Kernenergie, 1959, vol. 2, N 12, p. 1122.
1134. *Kopcewicz M., Kotlicki A.* — In: Proc. Intern. Conf. Mössbauer Spectrosc. Bucharest, 1977, vol. 1, p. 87; РЖХим, 1978, 17Б1598.
1135. *Kopcewicz M., Kotlicki A.* — Solid State Communs, 1978, vol. 27, N 12, p. 1409.
1136. *Arakawa K., Sawatani T., Ochi H.* — Нихон киндзоку гаккайси, 1974, т. 38, № 12, с. 1129. РЖХим, 1975, 14В6.
1137. *Митрохин С. В., Фелин М. Г., Семененко К. Н.* — Вест. МГУ. Химия, 1977, т. 18, № 3, с. 340.
1138. Pat. 50-33998 (Jap.) 1975; РЖХим, 1977, 1Л144П.
1139. Pat. 3914515 (USA), 1975; Organometal. Compounds, 1976, vol. 28, p. 635.
1140. Pat. 3885076 (USA), 1975; РЖХим, 1976, 8Н329П.
1141. Pat. 2421974 (BRD); C. A., 1975, vol. 82, 87868.
1142. Pat. 3833396 (USA); РЖХим, 1975, 15П338П.
1143. *Allen D. M.* — J. Photogr. Sci., 1976, vol. 24, N 2, p. 61.
1144. Pat. 6504126 (Neth.); C. A., 1966, vol. 64, 10642.
1145. Pat. 6508274 (Neth.); C. A., 1966, vol. 64, 18787.
1146. Pat. 3847607 (USA); РЖХим, 1975, 18Н374П.
1147. Pat. 74-88530 (Jap.); C. A., 1975, vol. 82, 148509.
1148. Pat. 1198640 (Gr. Brit.); Organometal. Compounds, 1970, vol. 17, N 3, 1024.
1149. Pat. 1521956 (France); Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 1968, N 16, 5655.
1150. Pat. 1289737 (BRD); РЖХим, 1970, 19Н656П.
1151. Pat. 1289738 (BRD); РЖХим, 1970, 19Н655П.

1152. Pat. 78-29118 (Jap.); C. A., 1978, vol. 89, 120887.
1153. Pat. 78-53313 (Jap.); C. A., 1979, vol. 90, 64425.
1154. *Vannikov A. V.*, *Zver'kov V. A.*, *Balabanova L. V.* et al. — In: Pap. 2nd Intern. Symp. Model Invest. Photogr. Process and New Photoregist. Syst. Varna, 1980. Prepr. 2, p. 143; РЖХим, 1981, 19Н245.
1155. *Несмеянов А. Н.*, *Ванников А. В.*, *Зверьков В. А.* и др. — ДАН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 121.
1156. А. с. 603940 (СССР) / Нефедов В. А. Заявл. 9.06.75; Опубл. в Б. И., 1978, № 15.
1157. Pat. 73-81522 (Jap.); C. A., 1974, vol. 80, 151183.
1158. Pat. 74-01224 (Jap.); C. A., 1974, vol. 81, 8386.
1159. Pat. 74-05640 (Jap.); C. A., 1974, vol. 80, 151151.
1160. *Несмеянов А. Н.*, *Ванников А. В.*, *Зверьков В. А.* и др. — В кн.: 3-я Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотограф. процессам, 1980. Вильнюс, 1980, с. 157; РЖХим, 1980, 21Б1341.
1161. Pat. 1095568 (Gr. Brit.); Organometal. Compounds, 1968, vol. 12, 346.
1162. Pat. 3490907 (USA).
1163. Pat. 68-24724 (Jap.); Derwent Japanese, 1968, vol. 7, N 43, p. 3.
1164. Pat. 73-81522 (Jap.); C. A., 1974, vol. 80, 151183.
1165. Pat. 76-53818 (Jap.); C. A., 1977, vol. 86, 131099.
1166. Pat. 53-129263 (Jap.); РЖХим, 1980, 8Т388П.
1167. *Нефедов В. А.*, *Беспалов Б. П.*, *Титов В. В.* — ЖОХ, 1974, т. 10, № 7, с. 1553.
1168. Pat. 1361470 (France); C. A., 1965, vol. 63, 13461.
1169. Pat. 1056786 (Gr. Brit.); Organometal. Compounds, 1967, vol. 10, 720.
1170. Pat. 3335008 (USA); РЖХим, 1975, 18Н363П.
1171. Pat. 1495529 (Gr. Brit.); РЖХим, 1978, 13Н350П.
1172. Pat. 73-69510 (Jap.); C. A., 1974, vol. 80, 32508.
1173. Pat. 49-49501 (Jap.); РЖХим, 1975, 21Н301П.
1174. Pat. 73-79618 (Jap.); C. A., 1974, vol. 80, 65494.
1175. Pat. 73-79618 (Jap.); C. A., 1974, vol. 80, 65494.
1176. Pat. 3711280 (USA); C. A., 1973, vol. 78, 78142.
1177. Pat. 74-87330 (Jap.); C. A., 1975, vol. 82, 105212.
1178. Pat. 74-123017 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 35753.
1179. Pat. 74-123018 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 35754.
1180. Pat. 74-123019 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 35755.
1181. Pat. 51-33725 (Jap.); РЖХим, 1977, 10Н303П.
1182. Рат. 51-37775 (Jap.); РЖХим, 1977, 16Н318П.
1183. Pat. 74-93018 (Jap.); C. A., 1975, vol. 82, 163013.
1184. Pat. 74-123036 (Jap.); C. A., 1975, vol. 82, 163033.
1185. Pat. 74-125459 (Jap.); C. A., 1975, vol. 83, 19046.
1186. Pat. 3577238 (USA); C. A., 1971, vol. 75, 50436.
1187. Pat. 3751247 (USA); Official Gazette, 1973, vol. 913, N 1, p. 276.
1188. Pat. 1340499 (Gr. Brit.); РЖХим, 1974, 22Н781П.
1189. Pat. 74-133445 (Jap.); C. A., 1975, vol. 82, 171943.
1190. Pat. 6607383 (Neth.); C. A., 1967, vol. 66, 60697.
1191. Pat. 76-102627 (Jap.); C. A., 1977, vol. 86, 148808.
1192. Pat. 76-17428 (Jap.); C. A., 1977, vol. 86, 113726.
1193. Pat. 77-42294 (Jap.); C. A., 1977, vol. 87, 69375.
1194. *Федоров В. Е.*, *Сазонова В. А.*, *Несмеянов А. Н.* — ДАН СССР, 1972, т. 202, № 3, с. 613.
1195. Pat. 77-117616 (Jap.); C. A., 1978, vol. 88, 144343.
1196. Pat. 77-146216 (Jap.); C. A., 1978, vol. 88, 201075.
1197. Pat. 77-146218 (Jap.); C. A., 1978, vol. 88, 201077.
1198. Pat. 77-146219 (Jap.); C. A., 1978, vol. 88, 201078.
1199. Pat. 77-146220 (Jap.); C. A., 1978, vol. 88, 201079.
1200. Pat. 77-146223 (Jap.); C. A., 1978, vol. 88, 201074.
1201. Pat. 77-146224 (Jap.); C. A., 1978, vol. 88, 201073.
1202. Pat. 3035074 (USA); C. A., 1962, vol. 57, 13806.
1203. Pat. 2900401 (USA); РЖХим, 1960, 82047П.
1204. А. с. 176923 (СССР) / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю.; Опубл. в Б. И., 1965, № 24.
1205. А. с. 183768 (СССР) / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю. Заявл. 19.3.65; Опубл. в Б. И., 1966, № 14.
1206. А. с. 184879 (СССР) / Несмеянов А. Н., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Гореликова Ю. Ю. Заявл. 2.12.64; Опубл. в Б. И., 1966, № 16.
1207. *Несмеянов А. Н.*, *Вильчевская В. Д.*, *Кочеткова Н. С.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 5, с. 938.
1208. А. с. 608821 (СССР) / Воложин А. И., Чернышев В. П., Зернов П. Н. и др. Заявл. 23.06.75; Опубл. в Б. И., 1978, № 20.
1209. А. с. 605818 (СССР) / Каленников Е. А., Царикевич Л. Г. Заявл. 17.05.76; Опубл. в Б. И., 1978, № 17.

1210. А. с. 761514 (СССР) / Юферова И. Б., Быховская И. С., Князькина М. А. и др. Заявл. 17.01.78; Опубл. в Б. И., 1980, № 33.
1211. *Treibs A., Zimmer-Galler R.* — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 2539.
1212. *Ушенко И. К., Жихарева К. Д., Родова Ф. З.* — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 798.
1213. *Титов А. И., Лисицына Е. С., Шелетова М. Р.* — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 341.
1214. *Ушенко И. К.* — В кн.: Научные работы профессорско-преподавательского состава и аспирантов. Киев: Торгово-эконом. ин-т, 1969, вып. 4, с. 258.
1215. *Osmas A. M., Hassan K. M., Khalil L. H., Turin V. D.* — J. Appl. Chem. and Biotechnol., 1976, vol. 26, N 2, p. 71.
1216. *Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Мачус Ф. Ф.* и др. — В кн.: Мономеры и полупродукты нефтехимического синтеза / Тр. МИНХиГП им. И. М. Губкина. Вып. 72, М., 1967, с. 46.
1217. А. с. 203126 (СССР) / Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Курашева И. Д. и др. Заявл. 4.05.66; Опубл. в Б. И., 1967, № 20.
1218. *Крылов И. Ф., Богаткин Г. К., Вишнякова Т. П., Власова И. Д.* — В кн.: Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья: Науч.-техн. сб. 1975, № 4, с. 1; РЖХим, 1975, 16П280.
1219. Pat. 74-120880 (Jap.), 1974; C. A., 1975, vol. 82, 126142.
1220. А. с. 429072 (СССР) / Василенок Ю. И., Коноплев Б. А., Лагунова В. Н. и др. Заявл. 9.06.72; Опубл. в Б. И., 1974, № 19.
1221. *Василенок Ю. И., Коноплев Б. А., Лагунова В. Н.* и др. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 1, с. 42.
1222. Pat. 2947769 (USA), 1960; Official Gazette, 1960, vol. 757, p. 217.
1223. А. с. 396310 (СССР) / Коршак В. В., Джаши Л. В., Сосин С. Л. и др. Заявл. 15.11.71; Опубл. в Б. И., 1973, № 36.
1224. *Карапетян Н. Г., Любимова А. Н., Тарханян А. О.* и др. — Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 346.
1225. *Wilson J. M., Harden R., Phillips J.* — Mol. Cryst. and Liquid Cryst. Letters, 1977, vol. 34, N 10, p. 237.
1226. *Malthete J., Billard J.* — Mol. Cryst. and Liquid. Cryst., 1976, vol. 34, N 5, p. 117.
1227. *Goldanskii V. I., Kevdin O. P., Kivrina N. K.* et al. — Ibid., 1973, vol. 24, N 3—4, p. 239.
1228. *Detjen R. E., Uhrich D. L.* — Mössbauer Eff. Methodol., 1974, vol. 9, p. 113; C. A., 1977, vol. 86, 149043.
1229. *Aimiuwu V. O.*— Diss. Abst. Intern. B, 1976, vol. 37, N 5, p. 1976; C. A., 1977, vol. 86, 63086.
1230. *Aimiuwu V. O., Uhrich D. L.* — Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1977, vol. 43, N 3—4, p. 295.
1231. *Гольданский В. И., Кевдин О. П., Киврина Н. К.* и др. — В кн.: Сб. докл. 2-й Всесоюз. науч. конф. по жидким кристаллам, 1972. Иваново, 1973, с. 56; РЖХим, 1974, 13Б750.
1232. Pat. 2266541 (France); РЖХим, 1977, 14Н371П.
1233. Pat. 2514629 (BRD); C. A., 1975, vol. 84, 10951.
1234. Pat. 4066569 (USA); РЖХим, 1978, 16Н264П.
1235. Pat. 2656252 (BRD); C. A., 1977, vol. 87, 93584.
1236. *Margerum J. D., Lim Hohg Sup, Braatz O. P., Lackner A. M.* — Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1977, vol. 38, N 1—4, p. 577.
1237. А. с. 566863 (СССР) / Шелепин И. В., Карпова Н. И., Барачевский В. А. Заявл. 15.11.74; Опубл. в Б. И., 1977, № 28.
1238. *Barabanov I. R., Gavrin V. N., Zakharov Yu. I., Zatsepin G. T.* — In: Neutrino-75. Proc. — IUPAC Conf. 1975, vol. 2, p. 395; C. A., 1977, vol. 87, 13234.
1239. *Karny Z., Naaman R., Zare R. N.* — Chem. Phys. Letters, 1978, vol. 59, N 1, p. 33.
1240. *Сорокин Л. С., Адамчук В. К., Дмитриев А. Б.* — Приборы и техника эксперимента, 1970, № 3, с. 216.
1241. *Адамчук В. К., Дмитриев А. Б., Прудникова Г. В., Сорокин Л. С.* — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 33, № 2, с. 358.
1242. *Shrivastava S. K., Ranade J. D., Srivastava A. P.* — Phys. Letters, 1979, vol. A69, N 6, p. 465.
1243. Pat. 2248869 (BRD); C. A., 1974, vol. 81, 79469.
1244. *Пономаренко В. И., Федоров Ю. В., Панфилова З. В.* и др. — Защита металлов, 1980, т. 16, № 4, с. 456.
1245. *Жук Б. Р., Хамылов В. К., Нестеров Б. А.* — ДАН СССР, 1977, т. 233, № 5, с. 862.
1246. *Ammeter J. H., Swalen J. D.* — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, N 2, p. 678.

УКАЗАТЕЛЬ СОЕДИНЕНИЙ, ДЛЯ КОТОРЫХ ОПРЕДЕЛЕНА КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

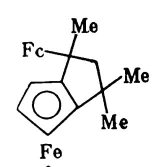
Cp_2Fe	см. Введение
$Cp_2Fe^+X^-$	см. Введение
$CpFeC_5H_3J_2$-1,2	
$[(MeC_5H_4)_2Fe]^+J_3^-$	*Bats J. W., de Boer J. J., Bright D.* — Inorg. Chem. acta, 5, 605 (1971).
$(Me_4C_5H)_2Fe$	*Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Sal'nikova T. N.* et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 145, p. 213.
$(Me_5C_5)_2Fe$	*Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Sal'nikova T. N.* et al. — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 145, p. 213.
$CpFeC_5H_2(t\text{-}Bu)_3$	
$(t\text{-}Bu_2C_5H_3)_2Fe$	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131. *Калуский З. Л., Гусев А. И., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1972, т. 13, с. 950.
Fc—Ph	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
Fc—C_6H_4Cl-*p*	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
Fc—C_6H_4Me-*p*	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
Fc—C_6H_4Ph-*p*	*Allen F. H., Trotter J., Williston C. S.* — J. Chem. Soc., A, 1970, p. 907.
Fc—C_6H_4Ph-*o*	*Trotter J., Willston C. S.* — J. Chem. Soc., A, 1967, 1379.
Fc—C_4H_3N-α	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
Fc—NC_4H_4	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
Fc—C_4H_3S-α	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
$(C_5H_5FeC_5H_4)_2$	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599. *Калуский З. Л., Стручков Ю. Т., Авоян Р. Л.* — Журн. структурн. химии, 1964, т. 5, с. 743. *Macdonald A. C., Trotter J.* — Acta crystallogr., 1964, vol. 17, p. 872.
$(ClC_5H_4FeC_5H_4)_2$	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3; с. 599. 1966, т. 7, с. 131; *Калуский З. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1965, т. 6, с. 475; 1965, т. 6, с. 745;
$(EtC_5H_4FeC_5H_4)_2$	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3; с. 599; *Калуский З. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1965, т. 6, с. 104; 1966, т. 7, с. 283.

$Fe(C_5H_4{-}Fc)_2$ — *Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599; *Калуский З. Л., Стручков Ю. Т.*— Журн. структурн. химии, 1965, т. 6, с. 316.

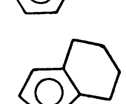
$Fc{-}CH_2CH_2{-}Fc$ — *Doyle J. R., Baenziger N. C., Davis R. L.* — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 101; РЖХим, 1974, 16Б499.

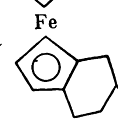
Me
Me
Fe

Cameron T. S., Maguire J. F., Turbitt T. D., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1973, vol. 49, p. C79; *Cameron T. S., Maguire J. F.* — Acta Crystallogr., 1974, vol. B30, p. 1357; РЖХим, 1974, 20Б387.

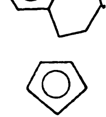


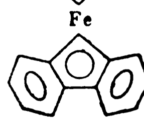
Horspool W. M., Iball J., Pafberty M., Scrimgeour S. N. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, p. 401.



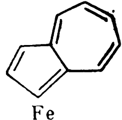


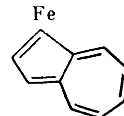
Trotter J. — Acta Crystallogr., 1958, vol. 11, p. 355.





Johnson J. W., Treichel P. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 1427.





Churchill M. R., Wormald J. — Chem. Communs, 1968, p. 1033; Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 716.

$(Fc)_2C^+HBF_4^-$ — *Lupan S., Kapon M., Cais M., Herbstein F. H.* — Angew. Chem., 1972, Bd. 84, S. 1104.

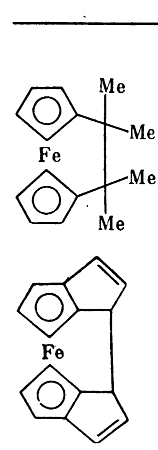
Ph
Fc — + — Ph BF_4^-

Sime R. L., Sime R. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 892.

$Fe(C_5H_4CH_2OH)_2$ — *Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.

$Fe(C_5H_4CHMeOH)_2$	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
$Fe(CHPhCH_2OH)_2$	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, p. 120.
Fc—COPh	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fc—C(Ph)=NOH	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fc—COC_6H_4Me-*p*	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Fc—COC_6H_4OH-*o*	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fc—$COC_6H_3(OH)_2$-2,4	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fc—$COC_6H_3(OH)OMe$-2,4	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fc—$COC_6H_3(OMe)_2$-2,4	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fc—$COCH_2Ph$	*Guepes E., Hanic F.* — Cryst. Struct. Communs, 1975, vol. 4, p. 229; C. A., 1975, vol. 83, 36167.
Fc—COC_4H_3S-α	*Dabard R. Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Fc—COC_4H_3N-α	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Fc_2CO	*Trotter J., Macdonald A. C.* — Acta crystallogr., 1966, vol. 21, p. 359.
Fc—$COC_5H_4RuC_5H_5$	*Small G. J., Trotter J.* — Canad. J. Chem., 1964, vol. 42, p. 1746.
Fe, O	*Fleischer E. B., Hawkinson S. W.* — Acta crystallogr., 1967, vol. 22, p. 376.
Me, Fe, O	*Lecomte C., Dusausoy Y., Broussier R.* et al. — Compt. rend., 1972, vol. 275, p. 1263; РЖХим., 1973, 9Б482; *Lecomte C., Dusausoy Y., Protas J.* et al. —Acta Crystallogr., 1973, vol. B29, p. 1504; РЖХим, 1974, 2Б502.
Ph, Fe, O	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
Fe, O, Et	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
$Fe(C_5H_4COMe)_2$	*Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л.* — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 382; *Palenik G. J.* — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 2424.
$Fe(C_5H_4COEt)_2$	*Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л.* — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 382.

$Fe(C_5H_4COPr)_2$	*Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л.* — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 382.
$MeCOC_5H_4FeC_5H_4COPh$	*Calvarin G., Bouvaist J., Weigel D.* — Compt. rend. C, 1969, vol. 268, p. 2288; *Calvarin G., Weigel D.* — Acta Crystallogr., 1971, vol. B27, p. 1253.
$Fe(C_5H_4COPh)_2$	*Стручков Ю. Т.* — ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 67; *Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л.* — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 382. *Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
$Fe(C_5H_4COC_6H_4F\text{-}p)_2$	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
$(MeCOC_5H_4FeC_5H_4)_2$	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599. *Калуский З. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1965, т. 6, с. 921.
Fc—COOEt	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
Fc—COOPh	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
$(MeOOCC_5H_4FeC_5H_4)_2$	
α-форма	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1962, т. 3, с. 599.
β-форма	*Калуский З. Л., Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т.* — Журн. структурн. химии, 1966, т. 7, с. 131.
$MeC_5H_4FeC_5H_3(Me)COOH$-1,3,	*Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A.* — J. Chem. Soc., A, 1967, p. 365.
$Fe(C_5H_4COOH)_2$	*Pallnik G. J.* — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 2744.
$Fe(C_5H_4COOMe)_2$	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619.
$Fe(C_5H_4COOCH_2CH—CH_2)_2$ (CH и CH_2 связаны через O)	*Fischer D. W.* — Acta Crystallogr., 1964, vol. 17, p. 619
$Fc—CH_2CHMeCOOH$	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390. C. A., 1966, vol. 65, 120.
$Fc—CHMeCH_2COOH$	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
$Fc—CH_2CHPhCOOH$	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
$Fc—CHPhCH_2COOH$	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
$PhCH_2COC_5H_4FeC_5H_4COOH$	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966; vol. 65, 120.
$EtC_5H_4FeC_5H_3(Et)COCH_2CH_2COOH$-1,2	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
$EtC_5H_4FeC_5H_3(Et)COCH_2CH_2COOH$-1,3	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
$MeCOC_5H_4FeC_5H_4COCH_2CH_2COOH$	*Dabard R., Weigel D.* — Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 390; C. A., 1966, vol. 65, 120.
trans-Fc—CH=CHCN	*Боровяк Т. Э., Шкловер В. Е., Гусев А. И.* и др. — Журн. структурн. химии, 1970, т. 11, с. 1087.
$Fc—CH{=}C(CN)_2$	*Krukonis A. P., Silverman J., Yannoni N. F.* — Acta Crystallogr., 1972, vol. B28, p. 987.
$Fc—CH_2NHCHO$	*Hall L. H., Brown G. M.* — Acta Crystallogr., 1971, vol. B27, p. 81.
$[Fc—CH_2NHMe_2]_2^+[ZnCl_4]^{2-}\cdot H_2O$	*Giblons C. S., Trotter J.* — J. Chem. Soc., A, 1971, p. 2659.
$CpFeC_5H_3[CH(OH)C_6H_4OMe\text{-}p]CHMeNMe_2$-1,2	*Battelle L. F., Bau R., Gokel G. W.* et al. — Angew. Chem., 1972, Bd. 84, S. 164.
$CpFeC_5H_4CH_2—N^+C_5H_5\ J^-$ (пиридиний)	*Brown G. M., Hall L. H.* — Acta Crystallogr., 1977, vol. B33, p. 876.



Laing M. B., Trueblood K. N. — Acta Crystallogr., 1965, vol. 19, p. 373.

Fe

Churchill M. R., Lin K. G. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 2274.

C(OH)(Ph)Et
Fe

Lecomte C., Dusausoy Y., Moise C. et al. — Compt. rend. C, 1971, vol. 273, p. 952; РЖХим, 1972, 7Б571; *Lecomte C., Dusausoy Y., Protas J.* et al. — Acta Crystallogr., 1973, vol. B29, p. 488; РЖХим, 1973, 16Б512.

O
Fe

Jones N. D., Marsh R. E., Richards J. H. — Acta Crystallogr., 1965, vol. 19, p. 330.

O
Fe
Ph
Me

Lecomte C., Dusausoy Y., Protas J., Moise C. — Acta Crystallogr., 1973, vol. B29, p. 1127; C. A., 1973, vol. 79, 35905.

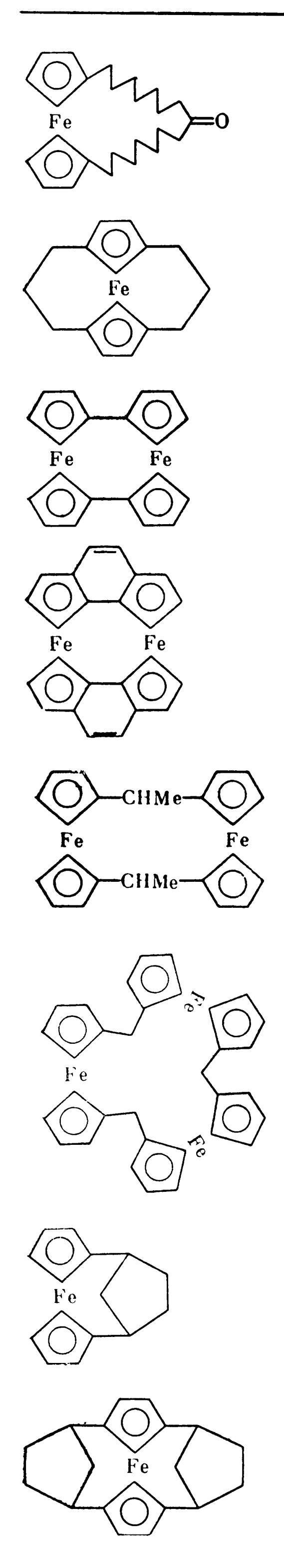
COMe
Fe
COMe

Сальникова Т. Н., Андрианов В. Г., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. — Координац. химия, 1977, т. 3, с. 939.

O
Fe
S
O

Guepes E. — Chem. zvěst., 1968, sv. 22, s. 381.

34 Заказ № 2079



Сальникова Т. Н., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т.— Координац. химия, 1977, т. 3, с. 768.

Paul I. C. — Chem. Communs, 1966, p. 377.

Churchill M. R., Wormald J. — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 1970.

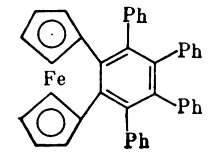
Gitany R., Paul I. C., Acton N., Katz T. J. — Tetrahedron Letters, 1970, p. 2723.

McKechnie J. S., Bersted B., Paul J. C., Watts W. E. — J. Organometal. Chem., 1967, vol. 8, p. 29; *McKechnie J. S., Maier C. A., Bersted B., Paul J. C.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., Pt II, 1973, p. 138.

Lippard S. J., Martin G. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 7291.

Batail P., Grandjean D., Astruc D., Dabard R. — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. 79.

Batail P., Grandjeau D., Astruc D., Dabard R. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 110, p. 91; *Astruc D., Dabard R., Martin M.* et al. — Tetrahedron Letters, 1976, p. 829. РЖХим, 1976, 18Б354.



Yasufuku K., Aoki K., Yamazaki H. — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 624.

$Fe(C_5H_4SO_2Cl)_2$ — *Старовский О. В., Стручков Ю. Т.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 1001; Журн. структурн. химии, 1964, т. 5, с. 257.

SO_2 / Fe / NH — *Abramovitch R. A., Atwood J. L., Good M. L., Lampert B. A.* — Inorg. Chem., 1975, vol. 14, p. 3085.

S / Fe / S / S — *Davis B. R., Bernal I.* — J. Cryst. and Mol. Struct., 1972, vol. 2, p. 107; РЖХим, 1973, 7Б531.

$Fe[C_5H_4Ti(NEt_2)_3]_2$ — *Thewalt U., Schomburg D.* — Ztschr. Naturforsch., 1975, Bd. 30B, S. 636.

$CpFeC_5H_4—SiPh_2H$ — *Paton W. F., Corey E. R., Corey J. Y.* et al. — Acta Crystallogr., 1977, vol. B33, p. 268.

$Fe(C_5H_4SiMe_2SiMe_3)_2$ — *Ken Hirotsu, Taiichi Higuchi, Akira Shimada* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1557.

Fc_2SnCl_2 — *Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т.* и др. — Координац. химия, 1975, т. 1, с. 1144.

$[CpFeC_5H_3Al_2Me_3Cl]_2$ — *Atwood J. L., Shoemaker A. L.* — Chem. Communs, 1976, p. 536.

$[Fc—Au_2(PPh_3)_2]^+BF_4^-$ — *Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Rossinskaja E. R.* — Chem. Communs, 1973, p. 338; *Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Россинская Е. Р.* — Журн. структурн. химии, 1974, т. 15, с. 74.

$CpFeC_5H_3(CH_2NMe_2)Cu$-1,2 — *Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T.*, et al. — J. Organometal. Chem., 1977, vol. 137, p. 217.

$CH_2—N$ / $Mn(CO)_4$ / CH_2 / Me / Fe — *Crawford S. S., Knobler C. B., Kaesz N. D.* — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 3201.

Me Me / As / Fe / $Ni(CO)J_2$ / As / Me Me — *Pierpont C. G., Eisenberg R.* — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 828.

NC CN / C=C / NC CN / Fe — *Rosenblum M., Sullivau S., Margulis T. N.* — J. Amer. Chem. Soc., 1967. vol. 89, p. 4540.

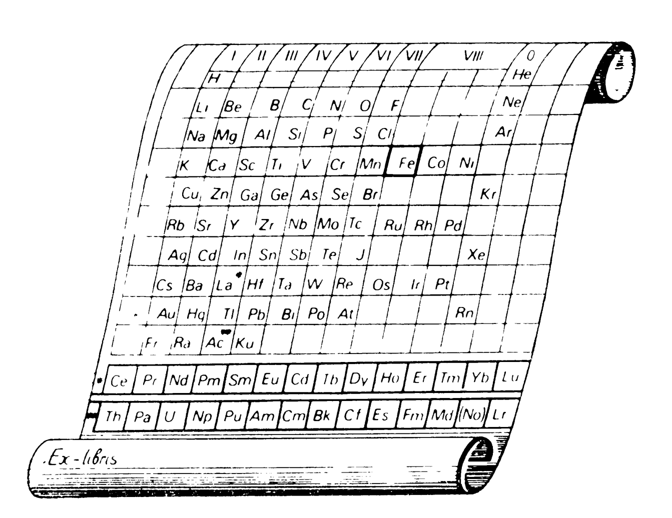
$(C_5H_5FeC_5H_4)_3CH\cdot(C_4H_7O)$	*Hanic F., Sevcik J., McGandy E. L.* — Chem. zvěst., 1970, sv. 24, s. 81.
$Cp_2Fe^+(13{,}4\ FeOCl)$	*Stahl H.* — Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 1980, vol. 16, N 5, p. 271.
$CpFeC_5H_4CH{=}C(NO_2)COOEt$	*Skrzypczak E., Hoser A., Grzesiak E., Kaluski L.* — Acta Crystallogr., 1980, vol. B36, N 4, p. 934.
$(C_5Me_5)_2Fe$	*Almenninden A., Haaland A., Samdal S.* et al. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 173, N 3, p. 293.
$(CpFeC_5H_4)_4B$	*Cowan D. O., Shu P., Hedberg F. J.* et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, N 5, p. 1304.
$CpFeC_5H_4CPh{=}CHPh$	*Cardin Ch. J., Crawford W., Watts W. E., Hathaway B. J.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, N 6, p. 970.
$Cp_2Ti(\sigma\text{-}C_5H_4FeCp)_2$	*Zakharov L. N., Struchkov Yu. T., Sharutin T., Suvorova V. V.* — Cryst. Struct. Communs, 1979, vol. 8, N 2, p. 439.
$Cp_2Fe^+FeCl_4^-$	*Paulus E. F., Schäfer L.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 144, N 2, p. 205.
4-[(η^5-Cp)Fe(η^5-C_5H_4)]-2,3,7,8-$Me_4C_4B_8H_7$	*Grimes R. N., Marwell W. M., Maynard R. B., Sinn E.* — Inorg. Chem., 1980, vol. 19, N 10, p. 2981.
$Fc_2C^+HBF_4^-$	*Cais M., Dani S., Herbstein F. H., Kapon M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, N 17, p. 5554.
транс-1-Ферроценил-2-*n*-метоксифенилциклопропан	*Nesmeyanov A. N., Klimova E. I., Struchkov Yu. T.* et al. — J. Organometal. Chem., 1979, vol. 178, N 2, p. 343.
[1]Ферроценофан	*Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H.* — Helv. chim. acta, 1976, vol. 59, p. 2402.
[2]Ферроценофан	*Yasufuku K., Aoki K., Yamazaki H.* — Inorg. Chem., 1977, vol. 16, p. 624.
(1,1′-Ферроцендиил)дифенилсилан	*Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H.* — Helv. chim. acta, 1976, vol. 59, p. 2402. *Paton W. F., Corey E. R., Corey J. Y.* et al.— Acta Crystallogr., 1977, vol. B33, N 1, p. 268.
(1,1′-Ферроцендиил)дифенилгерман	*Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H.* — J. Organometal. Chem., 1980, vol. 194, N 1, p. 91.
(1,1′-Ферроцендиил)фенилфосфин	*Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H.*— J. Organometal. Chem., 1980, vol. 194, p. 91.
[4]Ферроценофан-1-он	*Cameron S. T., Cordes R. E.*— Acta Crystallogr., 1979, vol. B35, N 3, p. 748.
1,1′,2,2′4,4′-*трис*-(Триметилен)ферроцен	*Hillman M., Fujita E.*— J. Organometal. Chem., 1978, vol. 155, p. 87.
1,1′,2,2′,3,4,4′,5-*тетракис*-(Триметилен)ферроцен	*Hillman M., Fujita E.*— J. Organometal. Chem., 1978, vol. 155, N 1, p. 99.
1,1′,2,2 ,3,3′,4,5,4′,5-*пентакис*-(Триметилен)ферроцен	*Spaulding L. D., Hilman M., Wiliams J. B.* — J. Organometal. Chem., 1978, vol. 155, N 1, p. 109.
[4](1,1′),[4](3,3′),[4](5,5′),[3](4,4′)-Ферроценофан	*Hisatome M., Kawaziri Y., Yamakawa K.*— Tetrahedron Letters, 1979, N 20, p. 1777.
1,3-Дитиа-2-селена[3]ферроценофан	*Osborne A. G., Hollands R. E., Howard J. A., Bryan R. F.* — J. Organometal. Chem., 1981, vol. 205, N 3, p. 395.
2,2′,5,5′-Тетраметил-1,1′-диарсаферроцен	*Chiche L., Galy J., Thiollet G.,* Mathey F.— Acta Crystallogr., 1980, vol. B36, N 6, p. 1344.
Декаметилферроцен-7,7,8,8-тетрациано-*n*-хинодиметан	*Miller J. S., Reis A. H., Candela G. A.*— Lect. Notes Phys., 1979, vol. 96, p. 313.
[3]Ферроценофан-*бис*-(7,7,8,8-тетрациано-*n*-хинодиметан	*Willi C. Reis A. N., Gebert E., Miller J.S.*— Inorg. Chem., 1981, vol 20, N 2, p. 313.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ*

* Жирным шрифтом набрана цифра, указывающая страницу, на которой приведена пропись получения данного соединения.

ОГЛАВЛЕНИЕ




I II III IV V VI VII VIII 0
H He
Li Be B C N O F Ne
Na Mg Al Si P S Cl Ar
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni
Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd
Ag Cd In Sn Sb Te J Xe
Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt
Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn
Fr Ra Ac Ku
Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md (No) Lr
Ex-libris